UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DE PHARMACIE

N° 299

Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des séléniates de quelques métaux de la série dite magnésienne

THÈSE

PRÉSENTÉE ET PUBLIQUEMENT SOUTENUE
DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le 23 Janvier 1945

par

Jean GENOIS

Pharmacien
Préparateur de Chimie minérale
Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université (Mention Pharmacie)

MM. DOLIQUE, professeur. — *Président*,
CANALS, professeur. — *Assesseurs*
JAULMES, professeur, — *Assesseurs*

IMPRIMERIE MACABET FRÈRES
Vaison-la-Romaine (Vaucluse)

1945

GENOIS (Jean)

Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des séléniates de quelques métaux de la série dite magnésienne. — *Vaison-la-Romaine, Imprimerie Macabet Frères,* 1945, in 8° 126 pages.

(*Thèse Pharmacie, Montpellier,* 1945, *n°* 299.)

GENOIS (Jean)

Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des séléniates de quelques métaux de la série dite magnésienne. — *Vaison-la-Romaine, Imprimerie Macabet Frères,* 1945, in 8° 126 pages.

(*Thèse Pharmacie, Montpellier,* 1945, *n°* 299.)

GENOIS (Jean)

Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des séléniates de quelques métaux de la série dite magnésienne. — *Vaison-la-Romaine, Imprimerie Macabet Frères,* 1945, in 8° 126 pages.

(*Thèse Pharmacie, Montpellier,* 1945, *n°* 299.)

GENOIS (Jean)

Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des séléniates de quelques métaux de la série dite magnésienne. — *Vaison-la-Romaine, Imprimerie Macabet Frères,* 1945, in 8° 126 pages.

(*Thèse Pharmacie, Montpellier,* 1945, *n°* 299.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555601_0034

Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des séléniates de quelques métaux de la série dite magnésienne

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DE PHARMACIE

N° 299

Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des séléniates de quelques métaux de la série dite magnésienne

THÈSE

PRÉSENTÉE ET PUBLIQUEMENT SOUTENUE
DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le Janvier 1945

par

Jean GENOIS

Pharmacien
Préparateur de Chimie minérale
Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université (Mention Pharmacie)

MM. DOLIQUE, professeur. — *Président,*
CANALS, professeur. — *Assesseurs*
JAULMES, professeur, — *Assesseurs*

IMPRIMERIE MACABET FRÈRES
Vaison-la-Romaine (Vaucluse)

1945

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

A. ASTRUC (O. ✻, I. P. ⚱) ... *Doyen.*
E. CANALS (I. P. ⚱), ... *Assesseur.*
TOURRETTE (I. P. ⚱)..... *Secrétaire.*

PROFESSEURS

MM.

A. ASTRUC (O. ✻. I. P. ⚱) ... *Ph. galénique et pharmacodynamie*
C. HOLLANDE (I. P. ⚱) ..... *Zoologie et microbiologie.*
A. JUILLET (I. P. ⚱) ..... *Botanique et matière médicale*
E. CANALS (I. P. ⚱)..... *Physique.*
P. JAULMES (A. ⚱) ..... *Analyse et Toxicologie.*
R. DOLIQUE (A. ⚱) ..... *Chimie minérale et ph. industrielle*
J. GIROUX, Professeur sans chaire *Pharmacodynamie*
R. GRANGER, chargé du cours... *Chimie organique pharmaceutique.*
P. CASTEL, chargé du cours..... *Pharmacie chimique.*

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✻, I. P. ⚱. ⚜)

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.

F. JADIN (O. ✻. I. P. ⚱.), Doyen honoraire de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.
M. MOUSSERON (A. ⚱), Professeur à la Faculté des Sciences.
A. FAUCON (O. ✻. I. P. ⚱. ⚜. C. ✠, G. O. ✠)

CHARGÉS DE COURS COMPLEMENTAIRES

MM.

A. JUILLET (I. P. ⚱.) ..... *Botanique.*
E. CANALS (I. P. ⚱)..... *Hydrologie.*
P. JAULMES (A. ⚱). ..... *Toxicologie.*
R. DOLIQUE (A. ⚱). ..... *Pharmacie industrielle*
J. GIROUX ..... *Physiologie.*
N..... *Chimie organique.*
J. SUSPLUGAS ..... *Cryptogamie et Zoologie.*
L. ASTRUC ..... *Législation pharmaceutique.*

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.

L. FARRE (I. P. ⚱) ..... *Chimie et Pharmacie.*
SUSPLUGAS ..... *Histoire naturelle.*
P. PEYROT ..... *Chimie*

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui sont présentées.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DOLIQUE

Professeur de Chimie Minérale à la Faculté de Pharmacie

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CANALS

Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JAULMES

Professeur de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie

AVANT-PROPOS

La présente étude sur les séléniates des métaux de la série magnésienne se rattache à la question censée parfaitement connue des analogies entre les dérivés du soufre et du sélénium.

Elle fut entreprise à l'instigation de notre maître M. le Professeur DOLIQUE *et complètement réalisée dans son Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Montpellier.*

Momentanément interrompue par suite des évènements en cours, elle ne représente qu'une partie des réponses aux diverses questions posées par notre directeur scientifique dès notre entrée dans son laboratoire, en 1938. L'ensemble de nos travaux devait en effet comporter, pour chacun des séléniates des métaux suivants : magnésium, zinc, cadmium, cuivre, manganèse, nickel, cobalt :

1°) *une révision des divers modes de préparation,*

2°) *une étude des domaines d'existence des hydrates correspondants,*

3°) *une étude de l'action de la chaleur, intéressant non seulement, pour un séléniate donné, la deshydratation progressive de ces hydrates, mais encore la dissociation du sel anhydre lui-même,*

4°) *une étude de l'action de l'hydrogène sur ce même sel anhydre.*

Mais un autre chercheur nous a devancé dans la publication d'une partie de nos résultats. Dans une communication à la Société Chimique de France (section de Strasbourg-Mulhouse), puis dans sa thèse pour le titre de docteur de l'Université de Strasbourg, soutenue le 15 Juillet 1940, M. André KLEIN (1) *a répondu aux questions primo et secondo, ainsi qu'à la moitié de la question tertio, à savoir la deshydratation des hydrates riches à température linéairement croissante en fonction du temps puis à température constante.*

Aussi, malgré nous, cette publication ne contiendra-t-elle que la relation de nos recherches expérimentales sur la pyrolyse des séléniates, et leur réduction par l'hydrogène, tous autres résultats acquis au moment de notre départ aux armées ne faisant que confirmer ceux de M. KLEIN *lui-même.*

(1) *KLEIN André, Solubilité de quelques séléniates (Bull. Soc. Chim. Section de Strasbourg-Mulhouse, Séance du 10 Mai 1939). — Etude sur les séléniates des métaux de la série magnésienne (Thèse Doct. Univ. Strasbourg, 1940).*

Avant d'exposer le résultat de notre modeste travail, il agréable de remercier tous ceux qui nous ont aidé à le mener à bien.

Notre reconnaissance va, tout d'abord, à notre Maître Monsieur le Professeur DOLIQUE. *Il nous a accueilli dans son laboratoire dès notre seconde année d'étude, nous a initié à la chimie, puis a dirigé nos premiers pas dans nos débuts scientifiques. Appelé dans son laboratoire en* 1940, *comme préparateur de Chimie Minérale nous avons pu, une fois encore, apprécier ses conseils éclairés qui ont grandement contribué à notre formation scientifique.*

Mais nous le remercions encore pour les utiles leçons de persévérance dans l'effort de chaque jour. Nous avions trouvé auprès de lui le réconfort si souvent nécessaire pour surmonter nos nombreux déboires et nos heures d'abattement ; il a su nous redonner l'élan nécessaire pour mener à bonne fin nos modestes recherches.

Nous associons dans un sentiment de respectueuse gratitude :

Monsieur le Professeur CANALS *qui a pu nous pénétrer de toute la minutie utile aux analyses physiques.*

Monsieur le Professeur JAULMES *qui a su nous initier aux « secrets » de la Chimie analytique.*

Nous remercions très vivement ces deux maîtres qui ont bien voulu accepter de siéger à notre jury de thèse. C'est pour nous une nouvelle marque de la sympathie qu'ils n'ont jamais cessé de nous témoigner.

Nous adressons un hommage plein de reconnaissance à tous nos maîtres de la Faculté de Montpellier.

Tous nos remerciements vont aussi à nos camarades de laboratoire qui ont participé à nos heures de travail. Qu'ils soient assurés de notre ineffaçable souvenir.

Notre gratitude s'adresse enfin à Monsieur GAGNÈRE, *notre maître de stage, dont les conseils nous ont toujours été très profitables.*

INTRODUCTION

Dans une contribution à l'étude de la dissociation des sulfates métalliques et de quelques réactions du sulfate de chaux, Mlle Germaine MARCHAL (2) a montré que :

« Les sulfates métalliques se décomposent sous l'action de la « chaleur à des températures variables avec le métal généra- « teur. On peut admettre que dans tous les cas la décomposition « se fait tout d'abord en anhydride acide et en anhydride basi- « que, des réactions secondaires intervenant ensuite pour dé- « composer partiellement l'anhydride sulfurique en gaz sulfu- « reux et oxygène, décomposition réglée par la température en « même temps que dans certains cas l'oxyde peut passer à une « forme plus oxydée (décomposition du sulfate ferreux) ou dans « d'autres cas, au contraire, se décomposer à son tour (sulfate « d'argent).

L'introduction historique de cette contribution commence par rappeler les travaux les plus importants relatifs à la détermination des températures de décomposition de sulfates. Mlle MARCHAL indique ensuite les études d'équilibre déjà effectuées sur les sulfates des métaux suivants: fer, aluminium, thorium, chrome, titane, cuivre, cérium, zinc et métaux lourds, étude suffisamment sérieuse pour pouvoir être considérée comme définitive. Ses recherches personnelles portent sur les sulfates de magnésium, glucinium, nickel, cobalt, cadium, gallium, manganèse, argent, calcium, ainsi que sur les sulfates doubles magnésium-potassium et glucinium-potassium.

Ce travail remarquable découle des idées de MATIGNON (3), Professeur de Chimie minérale au Collège de France à l'époque,

---

(2) Mlle MARCHAL Germaine.— Contribution à l'étude de la dissociation des sulfates métalliques et de quelques réactions du sulfate de chaux. Thèse Doct. Sc. Phys. Paris, 1925.

(3) MATIGNON, Ann. Chim. et Phys., (8), 1908, **14**, 5.

sur la décomposition des sulfates en particulier et sur les réactions d'équilibre en général. Les résultats acquis, et notamment le fait que la connaissance des chaleurs mises en jeu permet de prévoir si une réaction devra ou non s'effectuer et à quelle température elle devra approximativement se réaliser, ces résultats disons nous, démontrent une fois de plus que les réactions chimiques sont soumises à un déterminisme rigoureux, lumineusement démontré par Henri LE CHATELIER voilà un demi-siècle (4).

De cet ensemble de travaux, retenons seulement quelques points qui serviront de leit-motiv à nos investigations personnelles.

Les sulfates métalliques se décomposent en général sous l'influence de la chaleur d'après l'équation réversible :

$$SO_4M \rightleftarrows SO_3 + OM \qquad (1)$$

Mais à ce premier système s'en superpose un second, résultant de la dissociation de l'anhydride sulfurique en gaz sulfureux et oxygène, dont les proportions sont réglées par la température :

$$2\,SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2 \qquad (2)$$

On peut démontrer, puis vérifier expérimentalement, que la réaction globale produite par la superposition des équilibres (1) et (2) est soumise à la loi des systèmes monovariants, c'est-à-dire qu'à une température donnée correspond une pression totale d'équilibre déterminée.

Parmi les valeurs diverses de la température exprimées en fonction de la pression d'équilibre, il en est une plus intéressante à connaître que les autres, à savoir la température pour laquelle la pression du système est exactement égale à la pression atmosphérique normale, c'est-à-dire à 760 mm de mercure. Soit t_{760} cette valeur.

Les sulfates métalliques peuvent être classés par valeurs croissantes de t_{760}, autrement dit par valeurs croissantes de leur résistance à la pyrolyse. Cet ordre, pour les métaux étudiés par Mlle MARCHAL, est le suivant :

Valeur de t_{760} (en degrés centigrades).	Ga	Gl	Ni	Co	Mn	Cd	Ag	Mg
	690	788	883	958	1028	1060	1108	1150

(4) H. LE CHATELIER, C. R. Acad. Sci, 1887, **104**, 356.— Bull. Soc. Chim, 1887, **47**.482.— Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques. Paris Dunod, 1888.

Ce rappel des propriétés des sulfates ainsi posé, la première question que nous aborderons dans la relation de nos recherches personnelles pourrait s'énoncer comme suit :

La pyrolyse des séléniates métalliques obéit-elle aux mêmes règles que celle des sulfates correspondants ? En particulier, le mécanisme de la décomposition pyrogénée est-il exprimé, comme dans le cas des sulfates, par des équations telles que :

$$SeO_4\,M \rightleftharpoons SeO_3 + OM$$

$$2\,SeO_3 \rightleftharpoons 2\,SeO_2 + O_2$$

et les séléniates se placent-ils, à cet égard, dans le même ordre que les sulfates ?

Autrement dit, l'analogie maintes fois mise en avant entre le soufre et le sélénium, métalloïdes voisins, comme chacun sait, dans le tableau périodique des éléments selon Mendeleieff, se poursuit-elle dans leurs dérivés salins, et notamment dans les sels qu'ils forment avec les métaux de la famille magnésienne ?

Les travaux précédemment cités constitueront, pour la recherche de la réponse à faire, un excellent guide et l'étude correspondante fera l'objet de la première partie de ces publications.

La seconde partie sera consacrée à l'examen des conditions de réduction des mêmes séléniates par le gaz hydrogène. Il semble, lorsque l'on aborde cette question sans idée préconçue, que l'on puisse prévoir, en fonction de la température de réduction, l'obtention successive du sélénite, du séléniure, voire même de l'hydrogène sélénié, résultant de la désoxygénation elle-même progressive du séléniate mis en œuvre.

Dans une thèse déjà ancienne, inspirée, puis dirigée par Henri Moissan et son collaborateur Paul Lebeau, Fonzes-Diacon (5) s'était préoccupé précédemment, à propos de la préparation des séléniures métalliques, de ce même sujet. Les principes de préparation retenus par Fonzes-Diacon comportaient en effet, à côté de l'action directe des éléments, la réduction des séléniates soit au moyen du carbone au four à arc, soit au moyen de l'hydrogène. A la vérité, l'étude de la réduction par l'hydrogène n'avait guère fait, de la part du savant œnologue et chimiste montpelliérain, l'objet de mesures quantitatives étendues, et la question a paru à son successeur, notre Maître, intéressante à reprendre.

La nature exacte des produits de la réduction, leurs proportions relatives en présence les uns des autres et en fonction de la température, seront autant de points que nous essayerons de préciser et d'interpréter à la lumière des résultats acquis dans la première partie de notre travail.

---

(5) Henri FONZES-DIACON, Contribution à l'étude des séléniures métalliques, Thèse Doct. Sci. Phys., Paris, 1901.

PREMIERE PARTIE

Pyrolyse des séléniates des métaux dits magnésiens

CHAPITRE I

Principes

Supposons que les séléniates métalliques subissent la pyrolyse selon le même schéma que les sulfates, à savoir :

$$Se\,O_4\,M \rightleftharpoons SeO_3 + OM$$

$$2\,SeO_3 \rightleftharpoons 2\,SeO_2 + O_2$$

et que le système soit monovariant

L'étude d'un tel système consisterait à déterminer, pour un séléniate donné, les couples de valeurs conjuguées p et t représentatives de la tension de vapeur totale des systèmes en équilibre sous une température librement choisie.

L'appareillage pour une recherche de cette nature compren-

drait essentiellement une chambre à pyrolyse en communication avec un manomètre. Nous le décrivons au paragraphe1, Chap. 3.

C'est avec ce matériel que nous avons abordé l'étude de la pyrolyse de nos séléniates, mais très rapidement nous nous sommes rendu compte que le mécanisme du phénomène différait assez profondément de celui que l'on observe dans le cas des sulfates.

Il est un fait capital à signaler dès l'instant : la pyrolyse des séléniates fait apparaître intermédiairement le sélénite : c'est celui-ci. non pas l'hypothétique anhydride sélénique, qui engendre finalement à côté de l'oxyde métallique, l'anhydride sélénieux ; alors que dans le cas de la pyrolyse des sulfates jamais on ne voit apparaître transitoirement le sulfite homologue du sélénite.

Les équations de réaction doivent s'écrire ainsi :

$$2\ Se\ O_4\ M \longrightarrow 2\ Se\ O_3\ M + O_2 \qquad (3)$$

$$Se\ O_3\ M \longrightarrow Se\ O_2 + OM \qquad (4)$$

Une telle différence fondamentale de comportement entre les composés des deux séries se comprendra sans doute si nous rappelons que l'anhydride sélénique offre une stabilité bien moindre que l'anhydride sulfurique, voire même peut-être une instabilité complète puisque son identité chimique est encore à l'heure actuelle mise en doute.

L'apparition, très facile à constater du reste, du terme sélénite constitue un fait nouveau qui n'avait pas, à notre connaissance, été signalé jusqu'à présent au sujet des séléniates étudiés ici. Elle s'observe régulièrement pour chacun des séléniates qui fera l'objet des relations du chapitre V absolument démonstratives à cet égard. Mais elle appelle immédiatement une importante question.

Les équations de pyrolyse (3) (4) sont-elles réversibles comme celles de la pyrolyse des sulfates (1) (2)?La réponse à cette question, pour le lecteur qui nous fait l'honneur de nous lire, doit-être immédiate également. Dans le cas des séléniates des métaux de la série magnésienne, l'équation :

$$2\ Se\ O_4\ M \longrightarrow 2\ SeO_3\ M + O_2$$

n'est pas réversible dans le sens de droite à gauche pour des températures de l'ordre de 500 — 550 degrés et des pressions d'oxygène pouvant atteindre 15 atmosphères.

Dans les mêmes conditions, la réaction :

$$Se\ O_3\ M \longrightarrow Se\ O_2 + OM$$

est réversible.

Considéré sous le rapport de la variance, il ne semble pas que le systéme quinternaire séléniate, sélénite, anhydride sélénieux, oxyde métallique et oxygène (B) diffère du système également quinternaire sulfate, anhydride sulfurique, anhydride sulfureux, oxyde métallique et oxygéne (A).

Si l'on admet avec MATIGNON et son èlève Mlle MARCHAL que le système (A) est monovariant, cela revient à dire par un raisonnement un peu différent (voir Thèse MARCHAL, p. 27) qu'aux températures allant jusqu'au voisinage de 1000°, une partie de l'anhydride sulfurique SO_3 cœxisterait à l'état solide ou liquide. Il faut bien qu'il en soit ainsi pour que l'on puisse compter, à côté d'une seule phase vapeur (le mélange SO_2 gazeux, SO_3 et oxygène) soit trois phases solides (SO_3M, SO_3 solide, OM), soit deux phases solides (SO_4M et OM) et une phase liquide (SO_3 liquide), de manière à retrouver les quatre phases et les trois constituants indépendants (5 corps en présence reliés par deux équations de réaction) d'où l'on peut déduire la variance :

$$V = C + 2 - \varphi = 3 + 2 - 4 = 1$$

Dans le cas du système (B) au contraire, le terme correspondant à SO_3 (solide ou liquide) disparaît, mais il est remplacé par une nouvelle phase solide, le sélénite. Or l'expérience démontre que l'anhydride sélénieux $Se\,O_3$ n'existe que sous la forme vapeur pour des températures de quelques centaines de degrés. Il s'ensuit donc par simple voie d'analogie que le système formé lors de la pyrolyse des séléniates sera un système monovariant

Pour des raisons techniques, indépendantes de notre volonté, notamment par suite de la difficulté où nous nous sommes trouvés, du fait des évènements, de ne pouvoir nous procurer la totalité du matériel type MATIGNON-MARCHAL que nous décrivons au chapitre III, nous avons dû renoncer, à notre grand regret, à l'étude systématique des courbes $p = f(t)$ relatives à nos divers séléniates et nous rabattre sur une technique à la fois plus longue et moins fine d'analyse des phénomènes.

Devant l'impossibilité de nous opposer à la sortie plus ou moins complète de l'anhydride sélénieux de la chambre à pyrolyse de notre appareil, d'où l'impossibilité de réaliser et a fortiori de maintenir l'équilibre $SeO_3\,M \rightleftarrows Se\,O_2 + OM$, nous nous sommes bornés à déterminer, pour chacun des séléniates étudiés, le bilan complet de la pyrolyse pour une gamme de températures s'échelonnant de 300° à 800° selon les besoins, la pyrolyse étant commencée dans une enceinte initialement vide de tout gaz et poursuivie jusqu'à constance de la pression de l'oxygène dégagé.

Là s'est donc limité le rôle du manomètre décrit au chapitre III où le lecteur trouvera la description du matériel et son mode d'emploi.

En résumé, pour chaque séléniate dont il sera question par la suite, nous fournirons :

1°) La courbe des variations de la pression de l'oxygène dégagé en fonction de la durée de la pyrolyse. Cette courbe représentera, en somme, la vitesse de dégagement de l'oxygène au cours du phénomène,la pyrolyse étant intentionnellement interrompue lorsque la variation de pression deviendra trop lente en un temps donné.

2°) Les « bilans » de pyrolyse, c'est-à-dire la répartition des différents produits de la décomposition par la chaleur, obtenue au départ de 100 molécules du séléniate considéré.

Soit n SeO_4M, n SeO_3M, n SeO_2, n' SeO_2, les nombres de molécules de séléniate non transformé, de sélénite formé, d'anhydride sélénieux resté dans la chambre de pyrolyse et d'anhydride sélénieux sublimé hors de ladite chambre. Il est évident que l'on devra avoir:

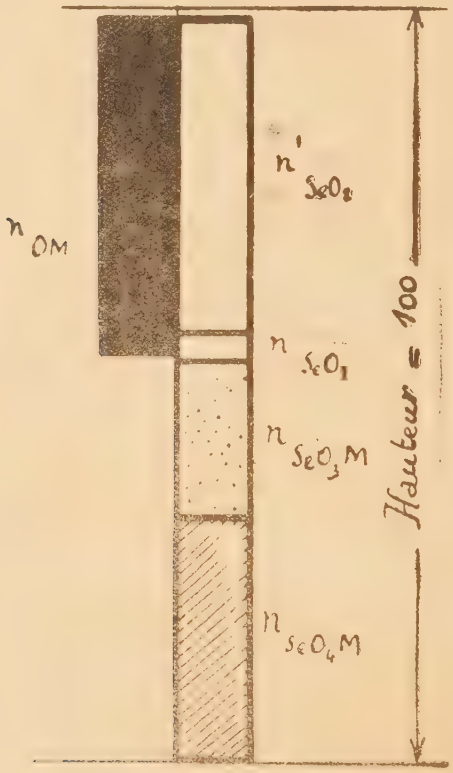


Fig. 1 — Rectangles analytiques

$$\underset{SeO_4\,M}{n} + \underset{SeO_3\,M}{n} + \underset{SeO_2}{n} + \underset{SeO_2}{n'} = 100$$

Une représentation subjective des phénomènes consistera dans la division d'un rectangle de hauteur égale à 100 en parties proportionnelles à :

$$\underset{SeO4\,M}{n} \quad \underset{SeO3\,M}{n} \quad \underset{SeO2}{n} \quad \underset{SeO2}{n'}$$

comme nous le schématisons ci-joint, dans l'hypothèse où les quatre analyses nécessaires seraient correctement effectuées.

Dans l'hypothèse contraire où la somme des résultats analytiques n'égalerait pas 100, il est bien évident que la différence entre la somme trouvée et la hauteur du rectangle type représentera ipso facto la grandeur même des erreurs expérimentales.

Une bonne vérification des résultats relatifs à la portion « acide » des séléniates, c'est-à-dire à l'ensemble $(SeO_4)^{--}$ $(SeO_3)^{--}$ SeO2, consistera dans le rapprochement des chiffres trouvés pour l'oxyde métallique anhydre OM recueilli comme résidu de la pyrolyse dans la nacelle à la sortie du four. Le nombre de molécules de cet oxyde OM doit être égal théoriquement à la somme

$$\underset{Se\,O2}{n} + \underset{SeO2}{n'}$$

Pratiquemment, la hauteur du rectangle représentatif de OM différera légèrement en plus ou en moins de la somme des hauteurs relatives à l'anhydride sélénieux non sublimé et sublimé. L'écart mesurera la précision avec laquelle nous aurons réalisé les dosages de cette portion « basique » et, pour faciliter les comparaisons, nous dessinerons ce rectangle « oxyde » à gauche des précédents rectangles et avec une extrémité commune.

CHAPITRE II

Préparation et description des matières premières

La préparation des séléniates métalliques peut être réalisée :

1° par neutralisation de l'acide sélénique,

2° par double décomposition au départ de séléniates convenablement choisis,

3° par oxydation des sélénites correspondants.

La matière première indispensable pour toutes ces préparations n'est autre que le sélénium lui-même. Le produit commercial que nous avons traité provenait de la Société Prolabo et titrait 99,5% de sélénium pur. Les impuretés que nous y avons reconnues sont les suivantes : soufre, fer, plomb et silice.

Le traitement d'un tel produit en vue de relever son titre est inutile, la suite des opérations décrites ci-après et nécessaire pour l'obtention de l'acide sélénieux ou de l'acide sélénique constituant à elle seule un mode de purification de la matière brute largement suffisant.

Par contre, la recherche de l'acide sélénieux et de l'acide sulfurique au sein de l'acide sélénique est une opération analytique importante en ce qui nous concerne.

Nous examinerons donc successivement, au départ du sélénium, les différents stades de la préparation des séléniates envisagés.

§ I. L'ANHYDRIDE ET L'ACIDE SÉLÉNIEUX

Nous les avons préparés tour à tour par chacune des méthodes suivantes.

1er Methode : combustion du selenium. —

Dans un tube de pyrex de trois à quatre centimètres de diamètre intérieur et d'une longueur suffisante pour dépasser de part et d'autre la rampe à gaz utilisée, on place une nacelle contenant le sélénium à transformer. On chauffe seulement le tube au voisinage de la nacelle en même temps que l'on fait passer lentement et régulièrement un courant d'oxygène pur. Le sélénium brûle avec une magnifique flamme bleue et l'anhydride sélénieux, entraîné par le courant gazeux, vient se déposer en belles aiguilles blanches sur les parois froides du tube.

Cette méthode est inconstestablement la plus rapide, mais elle ne donne pas un anhydrique sélénieux parfaitement pur. En effet, même en prenant semble-t-il le maximum de précautions nécessaires pour empêcher dans le tube une réduction ultérieure de l'anhydride sélénieux (lavage préalable du tube au mélange sulfo-chromique, rinçages abondants à l'eau distillée, etc...), nous avons toujours obtenu un anhydrique sélénieux souillé de fines particules de sélénium rouge ce qui donne au produit l'aspect d'une poudre rose.

Un examen plus attentif du phénomène montre que cette coloration rose se développe seulement au contact immédiat de la paroi de verre pyrex. Quelle est la cause de cette réduction de l'anhydride sélénieux à cet endroit précis ? Faut-il admettre une influence spécifique de la nature de la paroi ? C'est peu probable, le pyrex n'étant pas constitué d'un verre plombeux réducteur, comme le cristal par exemple, mais seulement d'un boro-silicate a priori non réducteur. Faut-il admettre au contraire l'existence de matières organiques dans la substance première initiale, matières entraînées par le courant gazeux lors de la combustion du sélénium et susceptibles de réduire à l'instant l'anhydride formé ? Cette hypothèse nous paraît la plus vraisemblable.

Nous n'avons pas cherché davantage à la vérifier, pas plus que nous n'avons insisté pour obtenir un produit rigoureusement exempt de sélénium libre, car notre but était seulement la préparation d'une solution d'acide sélénieux et pour y parvenir il suffit, arrivé à cette phase de la préparation, de dissoudre dans l'eau la poudre légèrement rosée, puis de filtrer sur un papier à grain trés serré.

2eme Methode : Oxydation nitrique du selenium. —

Dans une capsule de porcelaine ($V = 1000\ cm^3$), on chauffe au bain-marie bouillant un mélange de sélénium (150 g.) et d'acide nitri-

que de densité d = 1,36 (200 cm^3). Lorsque la mousse produite par la réaction est tombée ,on ajoute de nouvelles portions d'acide nitrique et l'on poursuit le chauffage jusqu'à disparition complète du sélénium. Au total, il faut compter sur un volume d'acide nitrique approximativement égal à 300 cm^3. Une évaporation à sec, suivie d'une sublimation, fournit, après reprise par l'eau, la solution désirée d'acide sélénieux.

Cette méthode est plus longue que la précédente car le sélénium, comme le soufre, est un produit qui se mouille mal, et l'opération exige une agitation fréquente.

Un tour de main qui nous a réussi consiste à porter dans un ballon de pyrex de 5 litres la quantité d'acide nitrique, de chauffer au voisinage de 80° et de jeter dans le liquide chaud le sélénium par petites portions. Des torrents de vapeurs nitreuses s'échappent par le col du ballon, mais la mousse ne risque pas de déborder pour des quantités de sélénium de l'ordre de 500 g. et, par conséquent, un volume d'acide voisin de 1000 cm^3. Pour ces mêmes doses, la mousse n'apparaît du reste qu'à la fin de l'opération et n'atteint que le niveau médian de l'appareil si l'on prend soin de ne pas porter la solution au-dessus de la température indiquée. La suite de la préparation est identique au cas précédent.

En conséquence, dans un laboratoire disposant d'une bombe à oxygène, c'est la première méthode que nous préconisons, bien que la seconde nécessite un matériel beaucoup plus restreint.

Au point de vue des rendements, quelques remarques d'ordre pratique peuvent être consignées :

La combustion directe du sélénium ou son oxydation nitrique s'effectue régulièrement avec des rendements trés voisins de la théorie, mais dans la pratique des chutes parfois notables de rendement résultent de toutes les opérations où l'on fait intervenir la sublimation. Tantôt ces pertes sont dues à des fuites d'anhydride sélénieux *gazeux* hors de l'enceinte de sublimation, insuffisamment close, ou trop peu refroidie sur sa paroi froide. Tantôt le déficit est imputable à la nécessité de procéder à plusieurs « tours » de sublimation pour obtenir un produit rigoureusement exempt de sélénium libre, c'est-à-dire un produit parfaitement incolore.

L'avantage capital d'une sublimation transitoire tient cependant au fait que, par cette technique, le produit ainsi préparé est rigoureusement exempt d'ions sulfuriques. Nous indiquerons plus loin la méthode proposée par DENNIS et KOLLER pour la recherche éventuelle de l'acide sulfurique dans l'acide sélénique.

§ 2. L'ACIDE SÉLÉNIQUE

Un grand nombre de méthodes pour la préparation de cet acide ont été décrites dans la littérature (6 à 15). Au surplus, d'excellentes monographies de cet acide, avec bibliographie complète sont publiées dans le Traité de Chimie Minérale de PASCAL (16) et dans le traité anglais de MELLOR (17).

De ces différentes méthodes, nous n'avons retenu que les plus séduisantes et nous allons, relativement à chacune d'elles, présenter quelques observations personnelles.

1. METHODE DE MEYER ET MOLDENHAUER. (18)—

Cette méthode connue depuis une vingtaine d'années est, à notre avis, la meilleure pour la préparation de l'acide sélénique. Décrivons la rapidement.

On place dans une capsule de porcelaine :

Sélénium noir	100 g.
Eau	100 g.

On chauffe au bain marie bouillant, et on ajoute par petites quantités :

Acide nitrique concentré 150 cm^3

Le sélénium se dissout lentement et des vapeurs nitreuses se dégagent. Quand le dégagement est fini, on ajoute de l'acide nitrique concentré jusqu'à dissolution complète du sélénium. On évapore au bain marie bouillant jusqu'à réduction à 100 cm^3. Cette phase de la préparation correspond à la préparation de l'acide sélénieux que nous avons décrite précédemment.

Pour transformer l'acide sélénieux en acide sélénique, on opère ainsi : on traite la solution obtenue ci-dessus par une solution contenant environ 50 g. d'acide chlorique. Cette dernière elle-même est préparée par dissolution à douce chaleur de :

---

(6) MITSCHERLICH, Pogg. Ann., 1827, **9**, 623.
(7) WOHLWILL, Wien. Akad. Ber., 1860, **39**, 199, Ann., 1860, **114**, 119.
(8) THOMSEN, Ber. 1869, **2**, 598.
(9) MULLER, Ber., 1903, **36**, 4262, — Chem. Zeit., 1907, **31**, 630.
(10) DIEMER et LENHER, J. phys. Chem., 1909,, **13**, 505.
(11) MEYER et HEIDER, Ber., 1915, **48**, 1154.
(12) MEYER et MOLDENHAUER, Z. anorg. Chem., 1921, **116**, 193.
(13) WORSLEY et BAKER, J. Chem. Soc. London, 1933, **123**, 287.
(14) W. LENHER et Ch. KAO, J. amer. Chem. Soc., 1925, **47**, 1521.
(15) HUFF et Mc CROSKY, ibid. 1929, **51**, 1457.
(16) Traité de Chimie Minérale publié sous la direction de Paul PASCAL. Article de DAMIENS, T. II, p. 374.
(17) J. W. MELLOR, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry 1930, **10**, 845.
(18) MEYER et MOLDENHAUER, Z. anorg. Chemie, 1921, **116**, 198.

Chlorate de potassium 95 g.
Eau ..... 400 cm³

et addition, après refroidissement, de :

Acide sulfurique 27 g.
Eau ..... 50 cm³

La quantité théorique d'acide sulfurique nécessaire pour précipiter, sous forme de sulfate de baryum le baryum contenu dans 95 g. de chlorate, serait exactement de 28,2 g. On voit ici que le préparateur a laissé intentionnellement un léger excès de chlorate de barym.

Après mélange des réactifs et dépôt de sulfate de barym, on laisse tomber avec précaution, dans la solution surnageante, quelques gouttes d'acide sulfurique pour entraîner la majeure partie de l'excès de baryum, mais on évite avec grand soin de laisser la moindre quantité d'acide sulfurique libre, dont par la suite il serait impossible de débarrasser l'acide sélénique.

On filtre, et l'on ajoute la solution d'acide chlorique ainsi préparé à la solution nitrique d'acide sélénieux.

On réduit le mélange au volume de 300 cm³ environ par chauffage modéré. Au cours de cette concentration, du chlore libre et d'autres produits chlorés non identifiés sont déplacés et chassés du milieu réactionnel, et une certaine quantité, assez faible du reste, de séléniate de baryum précipite. On filtre sur amiante pour séparer ce séléniate alcalino-terreux et l'on concentre le filtrat par chauffage au bain-marie et sous pression réduite, dans un ballon à distiller de 500 à 750 cm³. Le montage de l'appareil nécessaire est un montage classique avec capillaire pour entrée d'air ; la pression au cours de cette concentration ne doit pas être supérieure à 50-60 mm de mercure.

Lorsque le dégagement de chlore est terminé et que le liquide est devenu incolore, on chauffe l'appareil au bain d'huile jusqu'à apparition d'un léger nuage blanc, tout en évitant de dépasser, pour une pression de 30 à 40 mm de mercure, la température de 150° au-dessus de laquelle l'acide sélénique subirait une dissociation avec retour à l'état d'oxydation inférieure.

On obtient ainsi de 190 à 200 g. de liquide dense, visqueux, titrant environ 95 % de SeO_4H_2, renfermant comme impuretés des produits chlorés et du séléniate acide de baryum.

Il convient de le purifier. A cet effet, on le dilue de deux à trois fois son volume d'eau. Le phénomène est fortement exothermique et s'accompagne de la précipitation de séléniate de baryum. Après 24 heures de repos à la température du laboratoire, on sépare ce précipité par simple filtration. Le filtrat est à nouveau concentré sous pression réduite à la température de 150° au maximum.

Finalement, on recueille de 180 à 190 g. d'un acide à 85-90 % d'acide sélénique, ce qui correspond à un rendement théorique de 90-92 %.

La préparation du mono-hydrate SeO_4H_2, OH_2 (SeO_5H_4) à partir du précédent acide n'est pas très difficile. On y parvient par un refroidissement intense de la masse totale et un amorçage de cristallisation au moyen d'un germe obtenu séparément sur une quantité beaucoup plus petite de la solution concentrée. Mais nous n'avons jamais eu besoin pour nos travaux personnels de préparer ce mono-hydrate.

Par contre, le problème s'est posé pour nous, à plusieurs reprises, de récupérer l'acide sélénique contenu dans nos solutions de séléniates. La méthode suivante nous a permis de répondre à cette question.

2. Methode de V. Lenher et E. J. Wechter. — (19)

Cette méthode, applicable à la récupération de l'acide sélénique des séléniates, a été imaginée en 1925 et repose sur la différence de solubilité entre le séléniate et le sulfate de baryum. Ce sont là deux sels peu solubles certes, mais le moins soluble des deux est sans conteste, le sulfate. De sorte que la réaction :

$$SeO_4\,Ba + SO_4\,H_2 = Se\,O_4\,H_2 + SO_4\,Ba$$

où l'on voit apparaître, dans chaque membre d'équation, un sel preque insoluble ne constitue rien moins qu'une réaction d'équilibre déplacée constamment vers la droite avec formation du sulfate conformément aux règles classiques de Berthollet et aux théories modernes sur la dissociation électrolytique.

En conséquence, la récupération de l'acide sélénique d'un séléniate soluble va comprendre deux phases :

a) la précipitation du séléniate de barym, à partir des solutions de ces différents séléniates solubles, par simple addition de chlorure de baryum par exemple.

b) la filtration ,le lavage de ce séléniate de baryum et sa décomposition par une quantité *insuffisante* d'acide sulfurique de manière à obtenir finalement, après séparation de sulfate de baryum formé, une solution contenant exclusivement de l'acide sélénique.

Cette technique nous a donné dans la pratique toute satisfaction, mais nous bornerons là notre appréciation à son sujet, car elle fait encore actuellement, dans notre laboratoire, l'objet d'une étude systématique en vue d'une détermination précise, en particulier, de la vitesse de réaction dans différentes conditions.

(19) V. LENHER et E. J. WECHTER, J. amer. chem. Soc., 1925, 17, 1522.

3. Méthode de Metzner. —

Dans sa thèse pour le doctorat es-sciences physiques, R. Metzner (20) proposa d'abord la préparation de l'acide sélénique par oxydation de l'acide sélénieux en solution au moyen du permanganate de potassium, puis l'oxydation de cette même solution par le chlore ou le brome.

L'oxydation des solutions d'acide sélénieux par le chlore n'est pas autre chose que l'opération inverse de celle qui nous permettra plus tard le dosage de l'acide sélénique. On est là, en effet, en présence de deux réactions réversibles d'équation :

$$SeO_3H_2 + Cl_2 + OH_2 \rightleftharpoons SeO_4H_2 + 2\,ClH$$

Reprenant la vieille réaction de Rose (21), Metzner eut le mérite de bien montrer que l'oxydation de l'acide sélénieux (réaction lue de la gauche vers la droite) était exothermique et qu'elle se faisait même à froid, en solution à 10 % seulement. Il suffit alors pour séparer les deux produits de la réaction (SeO_4H_2 et ClH) de neutraliser par l'oxyde de cuivre, de faire cristalliser le mélange des deux sels ainsi obtenus et finalement d'électrolyser le séléniate de cuivre obtenu le premier. Selon Metzner, l'acide sélénique ainsi préparé est exempt de cuivre, de chlore et d'acide sélénieux. Le procédé est excellent. Il peut en outre se terminer autrement que par l'électrolyse du séléniate de cuivre. Si l'on est dépourvu, par exemple, d'une installation convenable d'électrolyse, il suffit comme l'avait d'ailleurs indiqué E. Wohlwill (7) de traiter la solution de séléniate de cuivre par l'hydrogène sulfuré et de concentrer par évaporation la solution filtrée.

Mais la séparation du séléniate de cuivre d'avec le chlorure demeure une opération peu rapide, et surtout imparfaite. Aussi conviendrait-il pour l'accélérer d'adopter la méthode suivante, imaginée par V. Lenher et C. H. Kao.

4. Méthode de Lenher et Kao. — (22)

Elle repose sur l'insolubilité des séléniates dans l'alcool ou dans l'acétone et la solubilité au contraire des chlorures dans ces mêmes solvants.

Ayant à préparer les séléniates des métaux suivants : cuivre, cadmium, zinc, cobalt, nickel et manganèse, par exemple, à partir des mélanges d'acide sélénique et d'acide chlorhydrique, comme on vient de le voir, Lenher et Kao commencent par

(20) R. METZNER. Sur quelques composés du Sélénium et du Tellure, Paris, 1898 — C. R. Acad. Sc., 1896, **123**, 236, 998, 1061 ; 1898, **127**, 52.

(21) ROSE, Pogg. Ann. 1838, **45**, 337.

(22) V. LENHER et C. H. KAO, J. Am. chem. Soc., 1925, **47**, 1521.

neutraliser la solution acide par traitement avec les carbonates correspondants, puis ils épuisent par l'alcool ou l'acétone le mélange des deux sels ainsi obtenus.

Ainsi modifiée, la méthode de ROSE-METZNER est tout à fait recommandable au même titre que celle de MEYER et MOLDENHAUER.

5. MÉTHODE PERSONNELLE INSPIRÉE DES PRINCIPES PRÉCÉDENTS. —

Devant la réversibilité et l'équilibre de la réaction d'oxydation de l'acide sélénieux par le chlore, nous avons imaginé de mettre à profit les règles de BERTHOLLET et de déplacer l'équilibre de la gauche vers la droite en introduisant dans la solution un élément qui puisse entraîner finalement l'acide sélénique sous forme d'un précipité insoluble.

A cet effet, nous avons tenté l'oxydation de l'acide sélénieux par le chlore, en présence de chlorure de baryum. C'est là une réaction assez curieuse à plusieurs titres.

Tout d'abord, s'il faut en croire MAILLARD (23), le sélénite de baryum serait un corps insoluble dans l'eau. Citons MAILLARD textuellement :

« Par action du sélénite de sodium sur une solution d'azotate « de baryum, on obtient un précipité de cristaux soyeux, peu « solubles et inaltérables à l'air NILSON (24) ; le sel ainsi pré- « paré SeO_3 Ba, H_2 O, est anhydre (sic) MUSPRATT (25) ».

Or nous avons pu réaliser le mélange suivant :

Anhydride sélénieux	12,6 g.
Eau	120 cm³

et lui ajouter :

Solution de chlorure de baryum à 15 % 150 cm³

sans percevoir aucun trouble. Nous expliquons cette solubilité du sélénite par la présence de l'acide chlorhydrique engendré au cours de la réaction :

$$SeO_3\ H_2 + Cl_2\ Ba \rightleftarrows SeO_3\ Ba + 2\ ClH$$

Mais si, à ce moment de l'expérience, nous faisons passer dans la solution un courant de chlore gazeux, peu à peu se forme un précipité blanc, auquel l'analyse assigne la formule du sé-

(23) A. MAILLARD, Article Sélénite de Baryum, in Traité de Chimie Minérale publié sous la direction de P. PASCAL, T. VI, fasc. II, p. 1265, Masson, édit. Paris, 1934.

(24) NILSON, Bull. Soc. Chim., (2), 1874, **21**, 253 et 1875, 23, 353.

(25) MUSPRATT, J. Chem. Soc., (2), **60**, 1850.

léniate de baryum comme on le verra un peu plus loin. Un passage de chlore, pendant une heure à une heure trente, est suffisant pour tout oxyder On se rend compte du terme de la réaction soit en procédant à l'oxydation, par le chlore, du filtrat d'une partie aliquote du système total, soit en traitant ce même filtrat par le gaz sulfureux. Dans ces dernières conditions, si l'oxydation est totale, le précipité rouge de sélénium n'apparait pas sous l'action du gaz sulfureux.

La réaction terminée, il ne reste plus qu'à filtrer la totalité du mélange, laver le précipité jusqu'à élimination de l'anion chlore dans les eaux de lavage.

En admettant totale la réaction :

$$SeO_3Ba + Cl_2 + OH_2 \longrightarrow SeO_4Ba + OH_2$$

pour une molécule-gramme de SeO_2 (P. M. = 111 g).la théorie prévoit l'obtention d'un molécule gramme SeO_4 Ba d'un poids moléculaire de 184 g. 2. Pour 12 g. 6 d'anhydride SeO_2 on devrait donc obtenir 21 g. SeO_4 Ba. Ce poids est bien celui que nous avons obtenu expérimentalement (20 à 21 g.). Le rendement de l'opération semble total.

Le produit obtenu mis à sécher à l'étuve entre 70 et 80° se colore très superficiellement et très légèrement en rose pâle mais on sait avec quelle facilité les matières organiques peuvent réduire en surface les sels de la série sélénique. Au reste, l'analyse du produit ainsi préparé correspond bien au séléniate de baryum attendu.

La fusion d'une prise d'essai de 1 g 011 par exemple, selon l'équation :

$$2\,SeO_4Ba + CO_3K_2 + CO_3Na_2 = 2\,CO_3Ba + SeO_4K_2 + OH_2$$

donne pour résultat :

Baryum (en CO_3 Ba)	0 g. 711	Sélénium	0 g. 290
Théorie	0 g. 7117		0 g. 2845

Ces chiffres démontrent bien le déplacement d'équilibre prévu conformément aux règles de BERTHOLLET et la méthode imaginée, complétée par la technique de LENHER et VECHTER (décomposition de SeO_4Ba par SO_4H_2) peut constituer une méthode rapide d'obtention extemporanée d'acide sélénique.

6. MÉTHODES PAR OXYDATION AU MOYEN DU PERHYDROL. MEYER et HEIDER (26) ont proposé d'oxyder l'anhydride séléni-

26) MEYER et HEIDER, Ber., 1915, **48**, 1154.

nieux par l'eau oxygénée à 30 % et à la température du bain-marie. Les rendements oscillent entre 48 % et 70 % de la théorie.

Huff et Mc Crosky (27), reprenant les essais précédents, mais en les améliorant par un chauffage à reflux, signalent des expériences reproductibles avec des rendements supérieurs comme le montre le tableau suivant tiré de leur mémoire :

SeO_2 (en g.)	0,2019	0,2000	0,2029
Eau oxygénée à 30 % (en cm^3)	10	10	10
Temps de reflux (en heures)	2	2	2
Rendement d'oxydation (en % de la théorie)	89,5	90,7	91,9

Ces méthodes paraissent séduisantes, mais nous leur adresserons immédiatement deux critiques :

1°) Elles nécessitent un volume important de perhydrol par rapport au faible poids d'anhydride sélénieux transformé. Le rapport des masses est approximativement de 50 à 1, de telle sorte que pour la transformation de 100 gr. d'anhydride sélénieux SeO_2, il faudra employer 5000 cm^3 de liquide, c'est-à-dire utiliser un ballon d'une capacité d'une dizaine de litres.

2°) Le perhydrol, souvent stabilisé comme on sait par addition d'acides divers et notamment d'acide sulfurique, apportera avec lui, proportionnellement à son volume, des quantités non négligeables de ce dernier composé difficile à séparer par la suite de l'acide sélénique attendu.

Pratiquement d'ailleurs, nous avons constaté qu'en passant des faibles doses étudiées par les auteurs en question à des quantités plus importantes d'anhydride $Se O_2$, de l'ordre de 50 g. par exemple, les rendements étaient loin d'atteindre les 90 % annoncés.

Par contre, nous avons eu l'occasion de retenir la méthode au perhydrol pour oxyder non plus l'acide sélénieux, mais les sélénites. Dans ces conditions, l'oxydation est relativement plus rapide encore et elle n'offre plus aucun inconvénient du fait de la présence de l'ion sulfurique : une simple cristallisation fractionnée permettrait en effet de séparer commodément séléniate et sulfate.

---

27) HUFF et Mc CROSKY, J. Amer, Chem. Soc., 1929, **51**, 1457.

§ 3. LES SÉLÉNIATES

A) PRINCIPES DE LEUR PREPARATION

Les principes de la préparation des séléniates métalliques, déjà signalés sommairement page 19, sont au nombre de trois.

PRINCIPE 1. *Neutralisation de l'acide sélénieux.*

Elle s'opère soit avec l'oxyde métallique, soit avec l'hydroxyde, soit encore au moyen du carbonate ou d'un sel d'acide facilement déplacé par l'acide sélénique.

C'est une méthode générale appliquée pour la première fois par MITSCHERLICH (28). Il est recommandé pour cette neutralisation d'utiliser un léger excès de base ou de carbonate, afin d'éviter la formation des sels acides (hydrogéno-sels, selon la nomenclature moderne). Après filtration, les solutions sont concentrées au bain-marie, puis abandonnées au refroidissement (à l'exception du séléniate de cadmium dont la solubilité augmente par abaissement de température, les séléniates cristallisent par refroidissement). Il suffit de les reprendre plusieurs fois par l'eau, pour éliminer toutes les impuretés qu'ils peuvent contenir et en particulier les sélénites.

PRINCIPE 2. *Double décomposition saline au départ d'un séléniate convenablement choisi.*

Ce principe est applicable aussi bien à la préparation des séléniates peu solubles, tels que les séléniates de baryum et de plomb, qu'à la préparation des séléniates solubles. Il suffit dans ce dernier cas que le cathion apporté par le séléniate utilisé comme matière première puisse être entrainé dans un sel insoluble. Ce serait le cas de la transformation du séléniate de potassium en séléniate de sodium par action du perchlorate de sodium, le potassium passant à l'état de perchlorate de potassium insoluble.

Le même principe est du reste applicable à la préparation de l'acide sélénique lui même, par action de l'acide perchlorique sur le séléniate de potassium.

PRINCIPE 3. *Oxydation des sélénites.*

On transforme les sélénites en séléniates par voie d'oxydation :

1°) soit au moyen de l'air,

2°) soit au moyen du perhydrol.

(28) MITSCHERLICH, Pogg. Ann., 1827, **11**, 327.

a) *Oxydation par l'air* :

V. LENHER et J. WECHTER (29) reprenant l'oxydation des tellurites en tellurates (30) ont montré que « beaucoup de sélénites peuvent absorber l'oxygène de l'air lorsqu'on les chauffe à haute température ».

Les températures d'oxydation indiquées par ces chercheurs sont les suivantes :

$SeO_3\ K_2$	$SeO_4\ K_2$	à 875°
$SeO_3\ Na_2$	$SeO_4\ Na_2$	à 700-725°
$SeO_3\ Li_2$	$SeO_4\ Li_2$	à 720°
$SeO_3\ Rb_2$	$SeO_4\ Rb_2$	à 400°
$SeO_3\ Cs_2$	$SeO_4\ Cs_2$	à 450°
$(SeO_3)_2\ Ba$	$(SeO_4)_2\ Ba$	à 700-750°
$(SeO_3)_2\ Sr$	$(SeO_4)_2\ Sr$	à 800°

Dans le cas du sélénite de cuivre, la transformation n'est que partielle à cette température de 800°, et pour un certain nombre de sélénites : Mg, Mn, Ni, Cd, Ag, Cu, Zn, Al, Zn, Fe, Hg, Sn et Pb, les auteurs reconnaissent qu'ils ne donnent pas de séléniate ou qu'ils en donnent avec un mauvais rendement. C'est là une observation que nous prions le lecteur de retenir car elle confirmera plus tard une partie de nos résultats expérimentaux relatifs à la pyrolyse des séléniates.

b) *Oxydation par le perhydrol* :

La méthode de HUFF et M. CROSKY décrite précédemment (p. 28) s'applique en général très aisément à la transformation des sélénites solubles ou non solubles en séléniates.

La description rapide de la préparation des divers séléniates que nous avons utilisés va illustrer aussitôt ces différents principes.

B) COURTE MONOGRAPHIE DES SELENIATES PREPARES

SÉLÉNIATE DE CADMIUM.

a) *Sel hydraté*

Nous l'avons préparé par neutralisation de l'acide sélénique au moyen de l'oxyde de cadmium et concentration à chaud de la solution ainsi obtenue. André KLEIN (Loc. cit. (1), p. 45) a montré en effet que pour chacun des deux hydrates susceptibles de prendre naissance, c'est-à-dire les composés $SeO_4\ Cd$, $2\ OH_2$ et $SeO_4\ Cd,\ OH_2$, la solubilité est nettement augmentée

(29) V. LENHER et J. WECHTER, J. Amer. Chem. Soc., 1925, **74**, 1522.
(30) V. LENHER et WOLESENSKY, J. Amer. Chem. Soc., 1913, **35**, 718.

par abaissement de température. Ainsi pour le sel à 1 OH_2, forme la plus stable, mais donnant lieu à des sursaturations tenaces, KLEIN donne les valeurs suivantes :

Température	Densité	Concentration pour 100 g. de solution	Concentration pour 100 g d'eau.
15°	1,5555	39,52	65,40
90°	1,2035	21,45	27,16

Signalons en passant que le séléniate à 1 OH_2 correspond seul au sulfate à 1 OH_2. Le sulfate à 2 OH_2 n'a pas son homologue dans la série sulfurique où l'on trouve par contre les sels à 8/3 et à 7 OH_2.

Nous n'avons pas cherché à isoler ces différents hydrates décrits du reste par plusieurs auteurs (31 à 33).

b) *Sel anhydre*

Conformément aux récentes indications de KLEIN, nous l'avons obtenu à partir du sel hydraté par chauffage à l'étuve à 160° pendant une douzaine d'heures.

L'analyse du produit ainsi desséché correspond exactement à SeO_4 Cd.

SÉLÉNIATE DE COBALT

Il ne sera question ici que du séléniate de cobalt bivalent, le cobalt sous sa forme trivalente n'appartenant pas à la série des métaux dits magnésiens.

a) *Sel hydraté.*

Il répond à la formule SeO_4 Co, 6 OH_2. Très soluble dans l'eau, il se distingue très aisément du sélénite correspondant qui, lui, est insoluble.

On le prépare : soit par action de l'acide sélénique sur le carbonate ou l'hydroxyde de cobalt (34 et 35) ; soit par oxydation des sélénites au moyen de l'eau oxygénée à 30 % selon MEYER et HEYDER (26) ou selon HUFF et CROSKY (27).

---

(31) VON HAUER, Rev. Wien. Akad., 1860, **39**, 299, — J. prakt. Chem., 1860, **80**, 214.

(32) TOPSOE, Selens Salte, Kopenhague, 1870, p. 19.

(33) CHRISTIANSEN, Ann. Chim. Phys. (5), 1874, **1**, 62.

(34) TOPSOE et CHRISTIANSEN, Ann. Chim. Phys., (5), 1874, **1**, 27.

(35) FERGUSON, J. Chem. Soc., 1926, **127**, 2096.

Nous avons adapté la technique de ces derniers auteurs à un échantillon de sélénite de cobalt obtenu lui-même par précipitation d'une solution de chlorure de cobalt au moyen d'une solution de sélénite de sodium. Ce sélénite de cobalt, signalé par NILSON (36) et BOUTZOUREANO (37), se présente sous forme d'une poudre micro-cristalline, rose violacée, très facile à débarrasser par lavage du chlorure de sodium qui l'imprègne et très facile également à transformer par l'eau oxygénée en séléniate correspondant.

L'hydratation des séléniates obtenus dépend de la température de cristallisation. MITSCHERLICH (28), WYROUBOFF (38), TOPSOE (39), GROTH (40) avaient déjà signalé tour à tour les hydrates à 5, 6 et 7 molécules d'eau. Récemment KLEIN (Loc. cit., p. 22) en a découvert deux autres : l'hydrate à 1 OH_2 et celui à 4 OH_2 par des mesures de deshydratation ou des mesures de solubilité, ces dernières permettant de préciser les températures de transition. L'hydrate à 6 OH_2 de la série magnésienne est stable par exemple de + 11°4 à + 33°5.

A presque tous ces séléniates correspond dans la série sulfurique un hydrate analogue. Seuls le sulfate à 2 OH_2 et le séléniate à 5 OH_2 n'ont pas d'homologue.

b) *Sel anhydre.*

Nous l'avons obtenu par chauffage du séléniate hydraté pendant 20 heures à la température de 270° dans la chambre de pyrolyse de l'appareil que nous décrivons p 37

SÉLÉNIATE DE CUIVRE.

a) *Sel hydraté.*

Le séléniate de cuivre a fait l'objet, par rapport aux autres séléniates, d'un nombre relativement important de travaux La méthode de MITCHERLICH (Principes, p. 18) lui est applicable, mais on l'obtient le plus souvent, et c'est ainsi que nous avons opéré, en neutralisant par l'oxyde de cuivre, non pas une solution d'acide sélénique pur, mais la solution des acides chlorhydrique et sélénique provenant de l'oxydation de l'acide sélénieux par le chlore. La solution saline ainsi obtenue peut être soumise à cristallisation fractionnée (dans ces conditions, c'est le séléniate qui cristallise le premier) ou bien elle peut être évaporée à sec et lixiviée ensuite par l'alcool ou l'acétone qui possèdent la propriété de dissoudre seulement le chlorure de cuivre.

Le séléniate de cuivre, cristallisé de ses solutions aqueuses, constitue de beaux cristaux bleus, isomorphes du sulfate

(36) NILSON, Bull, Soc. Chim., (2), 1875 28, 353.
(37) BOUTZOUREANO, Ann, Chim. Phys., (6), 1889, 18, 393.
(38) WYROUBOFF, Bull. Soc. franc. Minéral., 1889, 12, 366
(39) TOPSOE, Kristalografisk kemiske andersögelser over de selensaure salts, Kjebenhaven, 1870.
(40) GROTH, Chemische Kristallographie, Leipzig, 1908, 2.

de cuivre, très solubles dans l'eau, et répondant à la formule : $SeO_4Cu,5\ OH_2$ à la condition que la cristallisation ait été effectuée à une température inférieure à 70° pour éviter la précipitation du séléniate signalé par METZNER (20) avec la formule SeO_3, 3 OCu, 5 OH_2 et par KLEIN (Thèse, p.36) avec la formule SeO_4 Cu, O Cu, 5 OH_2. (x)

Le séléniate à 5 OH_2 est le seul hydrate connu dans la série sélénique, beaucoup moins riche là encore que la série sulfurique, où l'on rencontre les sels à 1, 3, 5 et 7 OH_2.

b) *Sel hydraté.*

Le séléniate de cuivre anhydre avait déjà été obtenu par DENNIS et KOHLER (41) par chauffage du pentahydrate à 235°.

Nous avons opéré à 245° selon les indications fournies par la thèse de KLEIN. L'analyse correspond bien au produit anhydre SeO_4Cu.

SÉLÉNIATE DE MAGNÉSIUM.

a) *Sel hydraté.*

Le séléniate de magnésium fut préparé pour la première fois en 1827 par BERZELIUS lui-même, puis MITSCHERLICH (28). par action de l'acide sélénique sur la magnésie ou sur son carbonate.

Ses hydrates sont moins nombreux (4 ½,6 et 7 OH_2) que ceux du sulfate correspondant (1, 2, 2 ½, 4, 6, 7, 9 et 11 OH_2). On peut les obtenir par refroidissement d'une solution saturée car leur solubilité diminue avec l'abaissement de température ; la courbe de solubilité diffère en cela de celle des hydrates du sulfate correspondant décrite par DUVAL dans le Traité de Chimie minérale de PASCAL (42). Le monohydrate signalé dans ce même ouvrage n'a pas été retrouvé par KLEIN.

b) *Sel anhydre.*

En opérant le chauffage de l'hydrate à la température de 340° jusqu'à poids constant, nous avons obtenu un séléniate sensiblement anhydre auquel l'analyse assigne la formule SeO_4 Mg, 0,06 OH_2. Ce résultat est à rapprocher de celui de KLEIN (Thèse, p. 17) qui indique pour la même température un sel de formule SeO_4 Mg, 0,04 OH_2.

Au début de nos recherches, nous avons préféré conserver ce composé sensiblement anhydre avec ces 6/100 de molécule d'eau plutôt que de le décomposer par élévation de température. La suite de ce travail montrera cependant que le séléniate de magnésium est le plus stable de tous les séléniates que nous avons étudiés.

(x) La Bibliographie de la thèse de KLEIN, p. 57, référence 4, comporte relativement à la référence de METZNER une légère erreur : il faut lire C. R. Acad. Sc. au lieu de Ann. Chim. Phys.

(41) DENNIS et KOHLER, J. Am. Chem. Soc., 1919, 41, 956.

(42) PASCAL, Traité de Chimie minérale, T. VII, article DUVAL, p. 70.

SÉLÉNIATE DE MANGANÈSE.

a) *Sel hydraté.*

Le séléniate manganeux résulte de la neutralisation de l'acide sélénique par le carbonate de manganèse en prenant la précaution de maintenir dans la solution un léger excès d'acide sélénique.

On sait, en effet, qu'en milieu neutre les solutions de ce sel sont le siège de phénomènes d'hydrolyse et d'oxydation très nettement démontrés par la formation de flocons d'oxyde de manganèse en proportions croissantes avec la température (43).

L'évaporation des dites solutions légèrement acides abandonne entre 60° et 30° le sel étudié SeO_4 Mn, 2 OH_2, décrit par TOPSOE (32) comme ayant l'aspect de tables rhombiques isomorphes du sel de cadmium correspondant et facilement solubles dans l'eau.

A température plus basse que 30°, le sel hydraté obtenu répond à la formule SeO_4 Mn, 5 OH_2 et il appartient au système triclinique : c'est le sel décrit par TOPSOE (32), PETTERSON (44), CURTIUS et SCHRADE (45).

Les mesures de solubilité de ces différents hydrates dans l'eau sont dépourvues de sens physico-chimique, pour cause d'hydrolyse comme on l'a vu plus haut ; KLEIN a renoncé à les poursuivre. Par contre, ce même chercheur a découvert un nouvel hydrate, le sel SeO_4 Mn, OH_2 au cours d'une étude de la deshydratation du pentahydrate.

On voit là encore que la série des séléniates hydratés (1, 2 et 5 OH2) est beaucoup moins longue que celle des sulfates (1, 3, 3 ½, 4, 5 et 7 OH2).

b) *Sel anhydre.*

LAUGIER (46) a décrit, sous le nom de séléniate manganique, un composé de formule 4 SeO_2, Mn_2 O_3, et signalé que la décomposition de ce sel fournissait un séléniate manganeux anhydre sous la forme d'une poudre rose soluble dans l'eau.

Indépendamment de l'incertitude qui règne sur la formule 4 SeO_2, Mn_2 O_3, nous avons jugé préférable de deshydrater tout simplement l'un des sels obtenus par les méthodes indiquées ci-dessus. Le choix d'une température de 250° pour cette opération conformément aux travaux de KLEIN conduit d'emblée aux résultats. Le sel anhydre obtenu est une poudre rose, à laquelle l'analyse assigne exactement la formule SeO_4 Mn.

---

(43) ABEGG'S. Handbuch der anorganischen Chemie, Leipzig, 1913, 4, 753.
(44) PETTERSON, Z. Ann., Chem., 1873, **12**, 237.
(45) CURTIUS et SCHRADE, J. prat. Chem., (2), 1894, **50**, 329.
(46) LAUGIER, C. R. 1887, **104**, 1508, — Bull. Soc. Chim., (2), 1877, **47**, 915.

SÉLÉNIATE DE NICKEL.

a) *Sel hydraté.*

L'évaporation des solutions obtenues par neutralisation de l'acide sélénique au moyen de l'oxyde ou du carbonate de nickel conduit à l'hexa-hydrate SeO_4 Ni, 6 OH_2, étudié par MITSCHERLICH (28), C. VON HAUER (47), TOPSOE (32) et WYROUBOFF (48).

A côté de cet hexa-hydrate anciennement connu, KLEIN vient de découvrir trois nouveaux hydrates : « le tétra-hydrate « stable en présence de ses solutions au-dessous de 82°,2 et jus- « qu'à l'ébullition, le di-hydrate, obtenu par chauffage de « l'hexa-hydraté dans l'air humide à 105°, le mono-hydrate « par deshydratation de l'hexa-hydrate à 162° ». Ces différents hydrates sont donc à homologuer avec les sulfates correspondants à 1, 2, 4 et 6 OH_2. Les séléniates à 5 et à 7 OH_2 qui compléteraient la série ne paraissent pas connus jusqu'alors.

b) *Sel anhydre.*

Si la préparation des hydrates connus ne présente aucune difficulté, il n'en est pas de même pour l'obtention du sel anhydre correspondant.

Citons KLEIN textuellement (Thèse, p. 33-34) :

« Dans le but d'obtenir le séléniate anhydre, nous avons fait « une série d'expériences de deshydratation à des températures « supérieures à 180°, en partant d'hexa hydrate, de dihydrate « ou de monohydrate. Ces essais ont été infructueux ; le départ « de la dernière molécule d'eau est accompagné d'une décompo- « sition du séléniate ».

Nous avons nous-même effectué plusieurs deshydratations à la température de 180° indiquée par KLEIN. Chaque fois nous avons obtenu une poudre vert olive clair. Mise à dissoudre dans l'eau, cette poudre y abandonnait un résidu vert clair constitué d'un mélange de sélénite de nickel et d'oxyde.

D'autres expériences reprises à température plus basse (t = 155°) conduisent à des résultats analogues. Ainsi, ayant laissé par inadvertence dans la chambre à pyrolyse un petit crochet de fer servant à retirer la nacelle, nous avons constaté après un essai d'une durée de trois heures que ce crochet était recouvert de fines aiguilles d'anhydride sélénieux SeO_2. A 115° par conséquent, le séléniate de nickel s'était transformé en sélénite et celui-ci à son tour s'était décomposé en SeO_2 et ONi.

En définitive, nous nous sommes bornés pour la suite de nos expériences de pyrolyse à partir d'un sel partiellement deshydraté à 135° pendant un chauffage de 15 minutes seulement. Dans ces conditions, sa composition est intermédiaire entre SeO_4 Ni, OH_2 et SeO_4 Ni, $2OH_2$, mais une telle imprécision ne

(47) C. VON HAUER, J. Prakt. Chem., 1860, **80**, 217.

(48) WYROUBOFF, Bull. Soc. Fran . Minéral., 1889, **12**, 366.

présente aucun inconvénient : il suffit en effet que nous connaissions exactement le poids de séléniate à 6 OH_2 constituant la matière première. La petite quantité d'eau restant à chasser du sel partiellement deshydraté se condensera dans les parties froides de la chambre de pyrolyse au niveau des rodages à peu prés lorsque les connexions seront établies.

SÉLÉNIATE DE ZINC

a) *Sel hydraté*

Le Traité de chimie minérale de PASCAL (49) le décrit très rapidement :

« On le prépare en dissolvant l'oxyde de zinc dans l'acide « sélénique ; par évaporation, on trouve des cristaux hydratés. « Quand on opère à froid, on obtient des prismes quadratiques « SeO_4 Zn, 6 OH_2 isomorphe du sulfate. En évaporant à 30°, on « forme des cristaux tricliniques SeO_4 Zn, 5 OH_2 (MITSCHERLICH) « (50). »

KLEIN a complété cette monographie par la découverte et l'étude d'un nouvel hydrate SeO_4 Zn, OH_2 ainsi que par la mise en évidence du sel anhydre lui-même Se O_4 Zn, stable en présence de sa solution saturée pour des températures supérieures à 62°

Actuellement, le penta-hydrate SeO_4 Zn, 5 OH_2 n'a pas encore d'homologue connu dans la série des sulfates et le sulfate SO_4 Zn, 7 OH_2 n'a pas son correspondant dans la série des séléniates.

Le sel obtenu très aisément pour des températures inférieures à 35° est l'hexa-hydrate SeO_4 Zn, 6 OH_2. C'est lui que nous avons préparé en vue de la deshydratation.

b) *Sel anhydre*

L'hexa-hydrate chauffé à 230°-240° se transforme en sel anhydre Se O_4 Zn. Le phénomène est relativement lent, comme l'a indiqué KLEIN. On peut l'accélérer en opérant sous pression réduite ou bien encore en balayant l'enceinte par un courant d'air sec.

---

(49) PASCAL, Traité de Chimie minérale, T. VII, p. 222.

(50) MITSCHERLICH, Pogg. Ann. 1827, **11**, 326; 1828, **12**, 146.

CHAPITRE III

Description du matériel

L'appareillage indispensable à nos recherches comprend essentiellement une chambre à pyrolyse et un manomètre pour la mesure des pressions d'oxygène libéré.

§ 1. LA CHAMBRE A PYROLYSE ET LE MANOMETRE

A) LA CHAMBRE A PYROLYSE

Dans le mémoire de Mlle MARCHAL, cette partie de l'appareil était constituée par un tube de porcelaine vernissée ayant la forme d'un gros thermomètre. Empruntons à l'auteur la description de ce tube :

« Ils étaient de deux sortes. Les uns en porcelaine de Bayeux, « vernissés extérieurement, avaient un réservoir de 100 mm de « long et de 25mm de diamètre, dont le volume intérieur était « d'environ 30, 5cm^3 ; la tige avait 365 mm de long et 3 à 5 mm « de diamètre. Les autres en porcelaine de Berlin, vernissés inté- « rieurement et extérieurement, avaient un réservoir de 55 mm « de long et de 28 mm de large, de volume intérieur d'environ « 21 cm^3 . Leur tige avait 220 mm de long et 5 mm de diamètre « intérieur. Les tiges de ces tubes comme l'indique leur diamètre « n'étaient pas capillaires ce qui permettait d'introduire plus « commodément la substance dans le réservoir, mais une fois cet- « te opération faite, je les rendais capillaires en les remplissant « de petits morceaux de porcelaine pour les tiges des tubes de « Bayeux ; pour les tubes allemands, plus larges, j'y introdui- « sais des tiges de biscuit percées elles-mêmes de tubes suffi-

« samment fins, (tubes de creuset de Rose). Ces remplissages a-
« vaient en outre l'avantage de diminuer le volume resté libre
« pour les gaz et par suite de nécessiter une moindre quantité
« de substance pour les expériences ».

Un tel dispositif se justifiait par la nécessité de s'opposer dans la mesure du possible à la sortie de l'anhydride sulfurique du tube à pyrolyse et par conséquent du milieu réactionnel avec rupture concomittante de l'équilibre. Nous avions primitivement envisagé son adoption, mais nous nous sommes rabattus sur un dispositif plus simple pour deux raisons qu'il importe de mentionner dès l'instant : nous n'avons pu nous prorer, dans le commerce, les tubes de porcelaine décrits ci-dessus et le matériel dont nous disposions au début de nos recherches ne nous a pas permis de réaliser les communications suffisamment capillaires entre la chambre à pyrolyse et le manomètre. Mais il s'agit là de difficultés momentanément insurmontées et nous serions, pensons-nous, arrivé à les vaincre si quelques expériences préliminaires ne nous avaient révélé un caractère particulier de la pyrolyse des séléniates et l'inutilité de pousser l'analyse du phénomène jusqu'à la détermination des courbes complètes, voire même fragmentaires, des variations de p en fonction de t, pour comparer finalement les séléniates aux sulfates.

Nous décrivons p.39 les expériences préliminaires auxquelles nous faisons allusion.

En dernière analyse, la chambre à pyrolyse adoptée a consisté en un tube de quartz présentant les caractétistiques suivantes :

Diamètre intérieur	22 mm
Diamètre extérieur	26 mm
Longueur	300 mm

Ce tube, fermé à l'une de ses extrémités, portait à son extrémité ouverte un rodage normalisé N° 3, susceptible d'être coiffé par un rodage femelle de même numéro mais en verre Pyrex, relié lui-même à l'ensemble monométrique décrit plus loin.

Le chauffage de ce tube de quartz était réalisé par un four également en quartz, porteur de 70 spires de fils en nichrome conformément à la description qu'en a donnée un élève de notre laboratoire, M. GALINDO (51), dans sa thèse sur l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone par les catalyseurs mixtes du type hopcalite. Les photographies présentées dans son mémoire original sont du reste la reproduction parfaite du dispositif utilisé par nous-même.

Ajoutons qu'à la différence de la technique de Mlle MARCHAL nous avons renoncé à introduire au fond du tube à pyrolyse et, au contact direct de celui-ci un excès toujours très large du sé-

(51) GALINDO Januario, Contribution à la lutte contre l'oxyde de carbone au moyen de catalyseurs mixtes du type « Hopcalite », Thèse Doct. Pharm., Montpellier, 1940.

léniate à pyrolyser. En vue de l'établissement d'un bilan complet de pyrolyse, nous avons tenu au contraire à n'opérer que sur des quantités exactement connues de substance. L'emploi d'une nacelle de quartz permet non seulement la pesée correcte de la prise d'essai, mais encore la conservation des produits non volatils engendrés lors de la pyrolyse.

Les nacelles utilisées avaient une longueur de 50mm environ: elles étaient placées tout au fond de la chambre de pyrolyse. Cette chambre elle même était portée à la température désirée dans la zone centrale et à température uniforme du four ci-dessus mentionné.

La mesure des températures était effectuée au moyen d'un couple platine-platine rhodié, monté avec un galvanomètre Chauvin gradué en élévation de température par rapport à la température ambiante.

B) LE MANOMETRE

La chambre à pyrolyse coiffée de son ajustage rodé en verre pyrex est reliée à la canalisation d'une trompe à vide à chute de mercure, sur le trajet de laquelle on a soudé un tube vertical de 80 cm environ, conduisant à une petite cuve à mercure. Ce tube constitue le manomètre.

A coté du tube manométrique proprement dit se trouve un tube barométrique, plongeant dans la même cuve à mercure.

Une simple mesure de dénivellation entre les ménisques de ces deux cuves fournit la pression du gaz dans l'enceinte. Une mesure au millimètre près est suffisante dans les conditions décrites.

§ 2. — LE PROTOCOLE OPÉRATOIRE

A) DESHYDRATATION DES SELS

Pour chacun des séléniates étudiés, la chambre à pyrolyse est tout d'abord portée à une température juste suffisante pour transformer le sel hydraté en sel anhydre. Cette température de deshydratation totale a été indiquée par KLEIN, dans sa Thèse déjà citée. C'est la plus haute température à laquelle ce chercheur ait travaillé, son but étant uniquement la mise en évidence des différents hydrates des séléniates de la série magnésienne et non pas comme nous même la décomposition pyrogénée de ces sels.

Le sel à deshydrater, préalablement pesé dans une nacelle de quartz tarée, est poussé progressivement vers le fond de la chambre à pyrolyse pour éviter toute perte de substance au cours du départ de la vapeur d'eau.

La chambre à pyrolyse elle-même est librement ouverte à l'air pour permettre l'évacuation de cette vapeur.

La déshydratation terminée, ce qui demande en général deux heures au maximum, la nacelle est ramenée pendant quelques instants dans une région moins chaude de la chambre, puis elle est rapidement introduite dans un pèse-filtre ad-hoc et tarée de nouveau. Les valeurs expérimentales trouvées comme perte de poids par suite de la déshydratation sont toujours en excellent accord avec les valeurs calculées. Cette vérification effectuée la nacelle est remise en place au fond du tube de pyrolyse. L'ensemble four-chambre de pyrolyse-nacelle est poussé sur un double rail (voir (51), Thèse GALINDO, fig. 2, p. 59) jusqu'au joint rodé normalisé qui le relie à la trompe à mercure et au manomètre.

Les connexions assurées, le vide est fait dans l'appareil et le four porté le plus rapidement possible à la tempétrature désiré pour l'expérience définitive de pyrolyse.

B) REGLAGE DE LA TEMPERATURE DU FOUR.

Pour réaliser rapidement ce chauffage et maintenir constante la température pendant la durée de l'essai, nous avons établi au préalable pour notre installation comprenant : four, ampèremètre et rhéostat, un faisceau de courbes donnant, en fonction du temps et de l'intensité du courant, les variations de la température à l'intérieur du four jusqu'à l'obtention d'un palier.

La figure ci-jointe reproduit quelques unes de ces courbes.

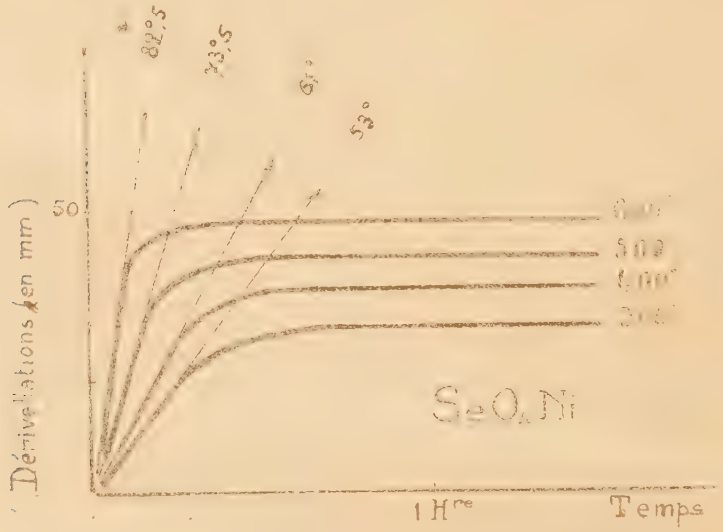


Fig. 2 — Vitesse de pyrolyse du séléniate de nickel

Soit à porter par exemple le four à la température de 400°, normalement atteinte en palier par le choix d'une intensité de x ampères. Il suffit de travailler d'abord quelque temps avec une

intensité notablement supérieure, par exemple I = y ampères, jusqu'à l'obtention d'une température supérieure d'une cinquantaine de degrès à la température désirée. A ce moment, une manœuvre du rhéostat permet de se maintenir à l'intensité définitive I = x ampères, le passage d'une courbe à l'autre s'opérant par une légère fluctuation.

Pour éviter tout début de pyrolyse pendant le réglage même de la température du four, nous avons jugé préférable, les connexions réalisées, de reculer le four pour en dégager presque totalement l'extrémité de la chambre de pyrolyse.

C) PYROLYSE PROPREMENT DITE ET COLLECTE DES GAZ.

Le réglage thermique terminé, le four est roulé à nouveau jusqu'à ce que la chambre de pyrolyse en occupe la partie médiane où la température est constante, comme nous l'avons vérifié maintes fois, sur une longueur d'environ 20 cm pour une longueur totale du four égale à 30 cm.

A partir de ce moment précis que nous prenons pour origine des temps, nous mesurons, à 1mm prés, les dénivellations du mercure dans le tube manométrique par rapport au tube barométrique disposé près de lui.

Lorsque la courbe

$$\text{Dénivellation} = f(\text{temps})$$

prend une allure parallèle à l'axe des abcisses, le chauffage est interrompu et la trompe à mercure remise en marche pour collecter le gaz né de la pyrolyse.

Le gaz recueilli sur la cuve à mercure est analysé en vue de déterminer sa teneur en oxygène au moyen du pyrogallol et de la potasse. Pratiquemment, il est toujours constitué uniquement d'oxygène, si l'installation ne présente aucune fissure susceptible de provoquer une rentrée d'air indésirable. Cette rentrée d'air se traduirait évidemment par l'apparition d'azote dans le mélange analysé. Cet incident reste toujours la conséquence d'un mauvais montage.

D) DEMONTAGE ET COLLECTE DES PRODUITS SOLIDES

L'extraction de l'oxygène terminée, de l'air sec est réintroduit dans l'enceinte refroidie. La chambre à pyrolyse est séparée de la trompe, la nacelle est rapidement pesée dans son pèse-filtre ad hoc, et son contenu soumis à l'analyse.

Toutefois, une opération capitale est bien souvent indispensable avant de sortir la nacelle de la chambre de pyrolyse. Une partie de l'anhydride sélénieux résultant de la décomposition

pyrogénée a pu en effet se sublimer dans les parties froides de l'appareil situées à l'extérieur du four. L'anhydride sélénieux est alors déposé en trés fines et en trés courtes aiguilles adhérant perpendiculairement à la paroi. Il importe de ne pas les arracher ni de les perdre en sortant la nacelle. Le plus simple est de placer la chambre à pyrolyse en position légèrement oblique, faisant avec l'horizontale un angle inférieur à l'angle de frottement de la nacelle sur le quartz où elle repose et de laver les parois internes du tube en question avec un jet trés fin d'eau distillée introduit par une sorte de micro canule mobile sur son axe.

C'est le dosage de l'acide sélénieux dans ces eaux de lavage, qui fournira les valeurs expérimentales désignées dans la suite de ce travail sous le nom de « $Se\ O_2$ sublimé ».

E) ANALYSE DES PRODUITS SOLIDES DE LA PYROLYSE.

Dans les cas les plus complexes rencontrés au cours de cette étude, les mélanges soumis à l'analyse renfermaient à la fois : séléniate, provenant d'une pyrolyse incomplète, sélénite, produit normal de la désoxygénation du précédent, anhydride sélénieux et oxyde métallique résultant de la pyrolyse secondaire du sélénite, une partie de cet anhydride sélénieux pouvant d'ailleurs, comme on vient de le voir, abandonner son lieu de naissance pour émigrer vers des régions plus froides.

L'analyse de ces quatre substances en présence l'une de l'autre ne présente pas de réelles difficultés. Elle est beaucoup moins délicate que dans les expériences de réduction des séléniates par l'hydrogène, auquel cas du séléniure et du métal à l'état libre peuvent coexister avec les composés précédents.

La méthode d'analyse de ces systèmes plus complexes sera étudiée dans la seconde partie de ce travail auquel nous prions le lecteur de vouloir bien se reporter.

CHAPITRE IV

Expériences princeps

Nous avons rappelé précédemment la réversibilité des réactions :

$$SO_4\,M \rightleftharpoons SO_3 + OM$$

$$2\,SO_3 \rightleftharpoons 2\,SO_2 + O_2$$

et nous nous sommes posé la première question de savoir s'il n'existait pas une analogie complète entre le sélénium et le soufre, c'est-à-dire, en d'autres termes, s'il n'était pas possible de montrer la réversibilité d'équations telles que les suivantes :

$$Se\,O_4\,M \rightleftharpoons SeO_3 + OM$$

$$2SeO_3 \rightleftharpoons 2\,Se\,O_2 + O_2$$

Dans les cas étudiées au cours de ce travail, à aucun moment nous n'avons trouvé trace d'un produit que l'on pourrait homologuer à l'anhydride sélénique, mais par contre, et cela dès nos premiers essais, nous avons pu caractériser nettement la présence du sélénite résultant de la désoxygénation du séléniate.

C'est là déjà une différence essentielle entre la série sélénique et la série sulfurique dans laquelle on ne trouve pas le sulfite intermédiaire entre le sulfate SO_4M et l'anhydride sulfureux SO_2.

Mais ce n'est pas encore le point où nous voulons venir.

Puisque les sélénites apparaissent selon l'équation vraisemblable :

$$2\ SeO_4\ M \longrightarrow 2\ SeO_3\ M + O_2 \qquad (A)$$

et que l'anhydride sélénieux lui-même résulte de la décomposition subséquente du sélénite selon le schéma :

$$SeO_3M \longrightarrow SeO_2 + OM \qquad (B)$$

doit-on ou non considérer les réactions (A) et (B) comme des réactions réversibles ?

Tel est le but des expériences princeps que nous a lons décrire.

EXPERIENCE I

Dans un tube de pyrex de 16 cm de longueur et d'un diamètre intérieur de 6mm, on introduit 0,221 g de séléniate de cobalt anhydre et on scelle ce tube au chalumeau.

Dans un second tube analogue, on introduit 0,270 g de ce même séléniate et on scelle.

Les deux tubes disposés, côte à côte dans le four précédemment décrit, sont chauffés entre 500° et 550° pendant 24 heures.

Le premier d'entre eux est alors sorti rapidement de l'enceinte encore chaude et refroidi le plus vite possible dans le courant d'air d'une soufflerie. Le deuxième tube est laissé dans le four que l'on refroidit très lentement en une dizaine d'heures

L'idée qui nous guide est de tremper, en quelque sorte,le premier tube afin qu'il puisse nous renseigner sur l'état du système à la température de 500-550° tandis que le second, lentement ramené à la température ambiante, redeviendrait à son état initial si toutefois l'hypothèse d'un équilibre réversible est exacte.

De ce premier essai, nous,avons pu conclure les points suivants :

1°) La décomposition du séléniate a été complète : le résidu de la pyrolyse repris, en effet, par l'eau, n'a abandonné à ce solvant aucune trace de séléniate.

2°) La décomposition du sélénite lui même a été très poussée : les deux tubes contiennent un produit noir constitué d'oxyde de cobalt CoO, mais il ne nous est pas encore possible d'affirmer que cette dernière réaction est réversible car une partie de l'anhydride sélénieux s'est condensée dans l'extrémité effilée de ces tubes du fait de leur trop grande longueur.

EXPERIENCE II

La même expérience est répétée sur des tubes de 7cm de longueur seulement, avec des prises d'essai respectivement égales à

0,171 g et 0, 197 g. La durée de la pyrolyse a été de 36 heures.

Cette fois-ci, les deux tubes renferment, après refroidissement, un produit violet foncé d'une égale intensité de coloration. Ce produit violet est formé de sélénite de cobalt ; il est mêlé d'un peu d'oxyde noir OCo, mais il ne contient pas de séléniate

En conclusion.

La réaction de décomposition du séléniate de cobalt en sélénite est totale et non réversible

La réaction de décomposition du sélénite en oxyde de cobalt et anhydride sélénieux est limitée par la pression intérieure du gaz dans le tube, pression plus élevée dans cette expérience que dans la précédente puisque le volume des tubes est plus petit.

EXPERIENCE III

Cet essai est une répétition du précédent, mais l est complété par l'analyse quantitative des produits formés.

Le tube N° 1 ayant subi la trempe contenait initialement 0,171 g de séléniate anhydre SeO_4 Co. Son contenu, repris par l'eau, a fourni: une solution contenant 0,019 g SeO_2,mais pas de cobalt, et un résidu d'un poids total de 0,132 g contenant 0,117 gr de sélénite SeO_3 Co et 0,015 g d'oxyde de cobalt.

Le tube N° 2 refroidi lentement pendant plus de 12 heures était chargé au départ de 0,187 g SeO_4 Co. L'analyse y révèle la présence de 0,028 g Se O_2,O, 117 g Se O_3 Co et 0,023 g OCo.

Ces résultats apparaissent comme pratiquement identiques. Dans le premier cas en effet, le sélénite formé représente68, 6% de la prise d'essai et le rapport OCo / Se O_2 est égal à 79 %. Dans le second cas, le sélénite représente 62,7% de la prise d'essai et le rapport OCo / SeO_2 est voisin de 82%. Il nous semble que les petites différences entre les deux prises d'essai, d'une part, et la capacité des tubes d'autre part, permettent d'expliquer ces écarts analytiques expérimentaux.

Si l'on calcule enfin le volume d'oxygène libéré par 0,171 g SeO_4Co au cours de sa transformation en sélénite (soit 9,5 cm_3) et si l'on rapporte ce volume au volume approximatif des tubes (soit 2 cm_3), il est facile d'en déduire que la pression gazeuze au cours même de la pyrolyse, à 500°,n'est pas loin d'atteindre une quinzaine d'atmosphères.

CONCLUSIONS DE CES EXPERIENCES

1°) A la température de 500-550° et pour des pressions de l'ordre de 15 atmosphères, il ne semble pas que le réaction

$$2\ SeO_4\ M \longrightarrow 2\ SeO_3\ M + O_2 \qquad (A)$$

soit réversible puisqu'il n'a pas été possible de retrouver trace du séléniate mis en œuvre.

2°) Par contre, à la même température, il apparaît que la réaction :

$$SeO_3 \rightleftharpoons SeO_2 + O\,M \qquad (B)$$

est réversible.

On conçoit aisément la difficulté de l'étude expérim ntale d'un tel équilibre où l'un des constituants, l'anhydride sélénieux, risque de se sublimer dans les parties froides de l'appareil. Nous avons dit plus haut l'impossibilité où nous nous sommes trouvés du fait des circonstances d'appliquer la technique MATIGNON-MARCHAL à nos différents systèmes. Mais qu'il nous soit permis de présenter ici quelques arguments en faveur des deux conclusions ci-dessus.

ARGUMENT EN FAVEUR DE LA NON REVERSIBILITE DE LA REACTION (A). —

Il est constitué par la résistance à l'oxydation (grillage à l'air) d'assez nombreux sélénites étudiés par V. LENHER et E. WECHTER : Mg, Mn, Ni, Cd, Ag, Cu, Zn, Al, Zr, Fe, Hg, Sn et Pb.

Alors que les sélénites alcalins (K, Na, Li, Rb, Cs) et les sélénites alcalino-terreux de baryum et de strontium sont aisément et intégralement transformés en séléniates par chauffage à l'air à des températures variant de 700° à 875°, le séléniate de calcium n'est oxydé que partiellement à 800° et les sélénites des métaux indiqués ci-dessus ne nous donnent pas ou donnent avec un mauvais rendement les séléniates correspondants.

N'est-ce point là une conséquence de l'instabilité de ces séléniates aux températures un peu élevées?

ARGUMENT EN FAVEUR DE LA REVERSIBILITE DE LA REACTION (B). —

Cet argument est tiré de la thèse de Léo ESPIL (52).

ESPIL propose comme méthode de préparation des sélénites métalliques le passage de l'anhydride sélénieux à l'état de vapeur sur les oxydes métalliques anhydres simplement disposés dans un long tube en verre d'Iéna. Comparons ses résultats avec ceux que nous avons obtenus personnellement.

A 350°, ESPIL réussit la synthèse du sélénite de nickel. A cette même température, nous en détruisons par pyrolyse une grande partie avec régénération des constituants.

---

(52) Léo ESPIL, Contribution à l'étude du sélénium et de quelques uns de ses dérivés, Thèse Doct. Sc. Phys, Paris, 1911.

A 360°, ESPIL prépare le sélénite de cobalt. A cette même température, nous en détruisons 50 %.

Il en est encore ainsi pour le sélénite de cuivre à 360°, pour le sélénite de magnésium à 500°, etc...

Comparons maintenant ces expériences à celles décrites par BERTHELOT (53) à propos de son étude sur l'action réciproque du carbone et du soufre. BERTHELOT, faisant passer, dans un tube porté à haute température, du sulfure de carbone observait la dissociation des vapeurs de ce corps en carbone et en soufre, en même temps que dans un tube servant de gaine au précédent et garni de coke, la vapeur de soufre, *à la même température*, se combinait partiellement au carbone pour engendrer le sulfure de carbone. La simultanéité de deux réactions inverses l'une de l'autre démontrait péremptoirement la réversibilité de l'équation :

$$C + S_2 \rightleftharpoons CS_2$$

N'en est-il pas de même dans les expériences d'ESPIL rapprochées de nos propres expériences ?

(53) BERTHELOT, Bull. Soc. Chim., 121, 1869, **11**, 450 ; C. R., 1868, **67**, 1251.

CHAPITRE V

Expériences définitives de pyrolyse

Dans ce chapitre, nous allons relater les expériences de pyrolyse effectuées sur chacun des séléniates des métaux magnésiens étudiés à savoir : Ni, Co, Mn, Cu, Zn, Cd et Mg.

Cet ordre n'est pas celui dans lequel ont eu lieu nos expériences. C'est l'ordre de sensibilité décroissante à l'action de la chaleur que nous adoptons dès l'instant.

Les températures de pyrolyse s'échelonnent de 300° à 800° par paliers de 100°.

Pour chacune des expériences à ces différentes températures, nous indiquerons :

1°) le poids de la prise d'essai en grammes,

2°) le poids de séléniate ayant résisté à la pyrolyse,

3°) le poids d'anhydride sélénieux sublimé dans les régions froides de la chambre de pyrolyse,

4° le poids d'anhydride sélénieux non sublimé et recueilli par conséquent dans la nacelle,

5°) la somme des deux valeurs précédentes,

6°) le poids de sélénite également recueilli dans cette nacelle,

7°) le poids d oxyde métallique formé.

Ces poids seront désignés dans les tableaux de résultats par la lettre p. Les tableaux en question donneront d'autre part :

a) sous la lettre m la correspondance entre ces poids p et le nombre de molécules-grammes du corps considéré,

b) sous la lettre c le rapport centésimal entre le nombre de molécules-grammes de la substance envisagée et le nombre de molécules-grammes de séléniate mis en œuvre.

Ainsi pour le séléniate de nickel, une prise d'essai p=0,3735g contenant :

$$m = \frac{p}{\text{poids moléc. de } SeO_4\,Ni} = \frac{0{,}3735}{201{,}7} = 0{,}00185 \text{ mol. g}$$

laissera, après pyrolyse à 300°, un résidu de séléniate p = 0,010 correspondant à :

$$m = \frac{0{,}010}{201{,}7}, \text{ soit sensiblement } 0{,}00005 \text{ mol. g.}$$

Le cœfficient c sera donc égal à :

$$\frac{0{,}00005}{0{,}00185} \times 100 = 2{,}7\ \%$$

autrement dit 2,7 % de séléniate de nickel échappe à la pyrolyse à 300° dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés.

A titre de vérification des opérations analytiques, nous calculerons quel poids d'oxyde métallique devrait correspondre théoriquement à la totalité de l'anhydride sélénieux recueilli dans la nacelle et hors de celle-ci. Ce poids p' sera porté dans une colonne horizontale du tableau sous la rubrique « oxyde théorique ».

Le rapport centésimal

$$\frac{P \text{ oxyde}}{P \text{ oxyde théorique}} \times 100$$

sera *l'indice d'exactitude* de l'analyse.

§ 1. PYROLYSE DU SELENIATE DE NICKEL

La chaleur décompose le séléniate de nickel d'un beau vert émeraude en un sélénite vert pâle, puis en anhydride sélénieux et oxyde ONi noir.

Le tableau ci-joint rend compte de cette pyrolyse (v. p. 52).

Une traduction graphique plus expressive en sera donnée in fine au chapitre « Conclusions » (p. 120).

La vitesse du phénomène est représentée par les courbes de dénivellation manométrique en fonction du temps de la figure 2 à 300°, la pyrolyse est pratiquement terminée en 3/4 d'heure ;

à 600°, cette durée de décomposition est réduite à 1/4 d'heure seulement.

Dans le cas présent, les prises d'essai étant du même ordre de grandeur (0,00185 et 0,00188 mol. g. de séléniate, les courbes de dénivellation en fonction du temps n'ont subi aucune retouche. Elles se superposent normalement dans l'ordre des températures croissantes de pyrolyse, mais il n'en est pas toujours de même. Les prises d'essai pouvant différer notablement, il peut arriver que certaines courbes se coupent l'une l'autre. On verra, à propos de la pyrolyse du séléniate de cuivre, comment résoudre cette apparente anomalie. Rappelons simplement ici que les pressions mesurées dans le tube manométrique ne sont pas équivalentes à des tensions de dissociation comme dans le cas des sulfates, pour des raisons que nous pensons avoir suffisamment expliquées. Les dénivellations manométriques réalisées pour une température donnée permettent pratiquement de conclure que la pyrolyse est terminée ; elles mesurent la pression de l'oxygène dans l'appareil à la fin de l'expérience, une partie du gaz étant maintenue à la température du four tandis qu'une autre partie, hors de ce four, est très sensiblement ramenée à la température du laboratoire.

L'oxygène dégagé au cours de cette pyrolyse correspond exactement au séléniate tran formé en sélénite selon l'équation primaire :

$$2\ SeO_4\ Ni \longrightarrow 2\ SeO_3\ Ni + O_2$$

c'est-à-dire à 11.200 cm³ de gaz (à 0° C, sous 760 mm de pression pour une molécule-gramme de séléniate).

Le tableau suivant permet la comparaison entre les quantités recueill es expérimentalement (mesures sur la cuve à mercure et dosage au pyrogallol) et les valeurs théoriques déduites de la connaissance du séléniate transformé en élénite.

Température de pyrolyse	Température du laboratoire	Volume d'oxygène recueil i	Volume d'oxygène théorique
300°	23°	22,1 cm³	21,9 cm³
400°	24°	23,1 »	22,8 »
500°	25°	22,9	22,6
600°	26°	23,1	23

Pyrolyse du séléniate de nickel

Avant pyrolyse	Prise d'essai (en grammes)	p	0,3735	0,3800	0,3795	0,3805
	Prise d'essai (en mol. g.)	m	0,00185	0,00188	0,00188	0,00188
Température de pyrolyse			300°	400°	500°	600°
Après pyrolyse	Séléniate (SeO_4 Ni = 201,7)	p	0,010	0	0	0
		m	0,00005			
		c	2,7 %			
	SeO_2 sublimé (SeO_2 = 111)	p	0,122	0,125	0,204	0,205
		m	0,00109	0,00112	0,00183	0,00184
		a	58,9 %	59,5 %	97,3 %	98,8 %
	SeO_2 non sublimé	p	0,004	0,075	0	0
		m	0,00003	0,00067		
		c	1,6 %	35,6 %		
	SeO_2 total	p	0,126	0,200		
		m	0,00112	0,00180		
		c	61 %	95,7 %	97,3 %	97,8 %
	Sélénite (SeO_3 Ni = 185,7)	p	0,120	0,0095	0,006	0
		m	0,00064	0,00005	0,00003	
		c	34,5 %	2,6 %	1,5 %	0
	Oxyde (ONi = 74,7)	p	0,087	0,136	0,136	0,138
		m	0,0016	0,00182	0,00182	0,00184
		c	62,7 %	96,8 %	96,8 %	97,8 %
	Oxyde théorique (d'après SeO_2 total)	p'	0,085	0,1345	0,1372	0,137
	Indice d'exact.	100 p/p'	97,8	99	101	99,3

§ 2. PYROLYSE DU SÉLÉNIATE DE COBALT

La pyrolyse du séléniate de cobalt a été étudiée aux températures de 400°, 500°, 600° et 700°.

A 300°, ce sel n'est pas altéré. A 400°, il n'est pas notablement décomposé tandis qu'à 500° il est presque entièrement détruit.

Les quantités d'oxygène recueilli sont conformes aux quantités calculées d'après le séléniate détruit comme le montre le tableau suivant :

Température de pyrolyse	Température du laboratoire	Volume d'oxygène recueilli	Volume d'oxygène théorique
400°	23°	4,6 cm³	4,4 cm³
500°	24°	22,9 »	22,8 »
600°	22°	22,8 »	22,7 »
700°	23°	22,	22,9

Le phénomène, lent à 400°, devient rapide à 500° et beaucoup plus encore à 600. Le graphique ci-joint ne comporte pas la courbe de dénivellation pour 700°.

Les résultats de la pyrolyse figurent au tableau de la p. 54 et leur traduction graphique fait l'objet de la figure 3.

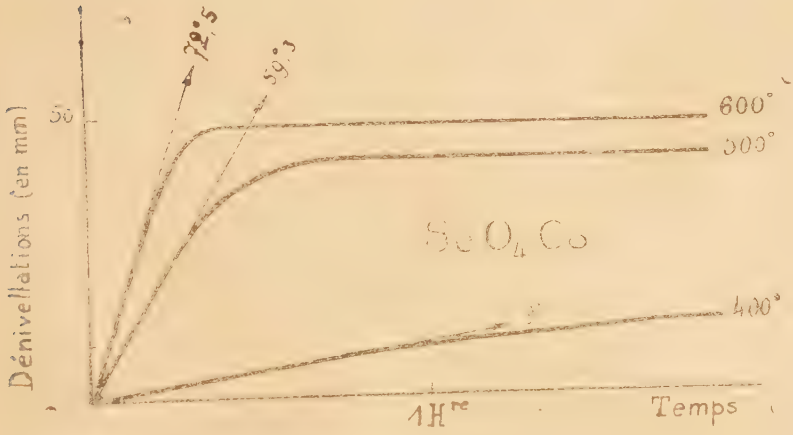


Fig. 3 — Vitesse de pyrolyse du séléniate de cobalt

Pyrolyse du séléniate de cobalt

Avant pyrolyse	Prise d'essai (en grammes)	p	0,2380	0,3800	0,3795	0,3780
	Prise d'essai (enmol.g.)	m	0,00117	0,00188	0,00188	0,00187
Température de pyrolyse			400°	500°	600°	700°
Après pyrolyse	Séléniate (SeO_4 Co = 201,9)	p	0,163	0	0	0
		m	0,00080			
		c	68,3 %			
	SeO_2 sublimé ($Se O_2$ = 111)	p	0,0205	0,2040	0,2065	0,2060
		m	0,00018	0,00183	0,00186	0,00086
		c	15,3 %	97,3 %	98,9 %	99 %
	SeO_2 non sublimé	p	0,0040	0	0	0
		m	0,00003			
		c	2,6 %			
	SeO_2 total	p	0,245			
		m	0,00022			
		c	17 %	97,3 %	98,9 %	99 %
	Sélénite (SeO_3 Co = 185,9)	p	0,0245	0,0060	0	0
		m	0,00013	0,00003		
		c	11,1 %	1,6 %		
	Oxyde (OCo = 74,9)	p	0,0160	0,1360	0,1385	0,1392
		m	0,00021	0,00181	0,00184	0 00184
		c	17,9 %	96 %	98 %	98 %
	Oxyde théorique (d'après SeO_2 total)	p'	0,0165	0,1366	0,1393	0,1380
	Indice d'exact.	100 p/p'	97	99,6	99	100,8

§ 3. PYROLYSE DU SÉLÉNIATE DE MANGANESE

Les essais de pyrolyse de ce sel ont eu lieu à 300°, 400°, 500° et 600°.

A 300°, le phénomène est très lent. La proportion de séléniate décomposé n'atteint 10 % qu'après des temps de l'ordre de 5 à 10 heures. Mais à 400° déjà, la totalité du séléniate a disparu et à 500° on ne retrouve presque plus traces de sélénite.

Nous donnons ci-joint les courbes de dénivellation en fonction du temps (fig. 4).

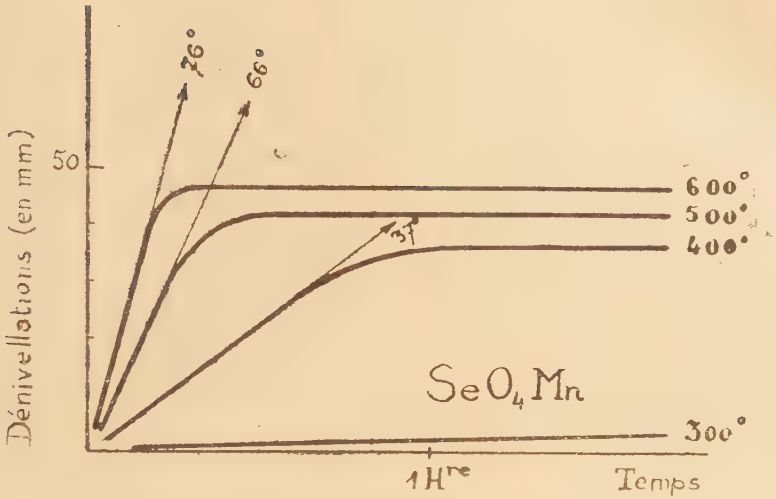


Fig: 4 — Vitesse de pyrolyse du séléniate de manganèse

Le tableau des résultats numériques de la page 56 appelle cependant à ce sujet une remarque : les indices d'exactitude s'écartent de la valeur 100% d'une égale quantité pour les temratures de 400 à 600°. On lit, en effet : 107, 106,5 et 106,5 %. Ces écarts s'expliqueraient sans doute par la transformation partielle et peut être même totale de l'oxyde OMn en oxyde salin $Mn_3 O_4$. Une observation vient à l'appui de cette hypothèse : l'oxyde recueilli dans la nacelle à l'issue de la pyrolyse ne présente pas la coloration verte de l'oxyde OMn mais la coloration noire de l'oxyde salin.

A 500°, par exemple, à 0,00233 molécule-gramme de SeO_2 provenant de la pyrolyse devrait correspondre 0,00233 mol. gr. de OMn c'est-à-dire :

$$\frac{0{,}00233}{3} = 0{,}000777 \text{ mol. gr. } Mn_3 O_4 \text{ (P. M. = 228,79)}$$

d'un poids de :

$$228{,}79 \times 0{,}000777 = 0\text{g}, 00777$$

Si l'on compte cette masse comme de l'oxyde OMn (P. M = 70,93) on trouve :

$$\frac{0{,}01777}{70{,}93} = 0{,}00250 \text{ mol. g. OMn}$$

et ce que nous désignons sous le nom d'indice d'exactitude prend la valeur :

$$\frac{0{,}0025}{0{,}00253} \times 100 = 107$$

C'est précisément la valeur que nous avons trouvée.

L'oxyde formé dans la pyrolyse du séléniate de manganèse n'est donc pas l'oxyde manganeux OMn, mais l'oxyde salin $Mn_3 O_4$.

Une bonne vérification de ces conclusions aurait consisté dans la mesure de l'oxygène dégagé. Le séléniate de manganèse est malencontreusement le seul sel pour lequel nous ne sommes pas livrés à ce genre de mesure.

Pyrolyse du séléniate de manganèse

Avant pyrolyse	Prise d'essai (en grammes)	p	0,3975	0,6810	0,4755	0,4760
	Prise d'essai (en mol. g.)	m	0,0020	0,0034	0,0024	0,0024
Température de pyrolyse			300°	400°	500°	600°
Après pyrolyse	Séléniate (SeO_4Mn = 197,9)	p	0,3580	0	0	0
		m	0,0018			
		c	90 %			
	SeO_2 sublimé (SeO_2 = 111)	p	0,006	0,229	0,259	0,264
		m	0,00005	0,00206	0,00233	0,00237
		c	2,5 %	59,8 %	97 %	98,7 %
	SeO_2 non sublimé	p	0,005	0,003	0	0
		m	0,00004	0,0002		
		c	2 %	0,5 %		
	SeO_3 total	p	0,011	0,232		
		m	0,0001	0,00209		
		c	4,5 %	60,7 %	97 %	98,7 %
	Sélénite (SeO_3 Mn = 181,9)	p	0,015	0,237	0,007	0
		m	0,00008	0,0013	0,00004	
		c	4 %	38 %	1,7 %	
	Oxyde (OMn = 70,93)	p	0,0055	0,1580	0,1765	0,1800
		m	0,0000776	0,00223	0,002 9	0,00254
		c	3,88 %	65,8 %	103,5 %	105,7 %
	Oxyde théorique (d'après SeO_2 total)	p'	0,00704	0,148	0,166	0,169
	Indice d'exact.	p /p' x 100	79	107	106,5	106,5

§ 4. PYROLYSE DU SÉLÉNIATE DE CUIVRE

L'étude de la pyrolyse du séléniate de cuivre s'est poursuivie aux températures de 300°, 400°, 500° et 600°.

Les résultats figurent au tableau de la page 58. Il s'en dégage déjà que le séléniate de cuivre est plus résistant à la pyrolyse que les trois séléniates précédents.

Là encore, nous avons pu vérifier la bonne concordance entre les quantités d'oxygène recueilli et les quantités calculées selon l'equation :

$$2\ SeO_4\ Cu \longrightarrow 2\ SeO_3\ Cu + O_2$$

comme il ressort du tableau suivant :

Température de pyrolyse	Température du laboratoire	Volume d'oxygène recueilli	Volume d'oxygène théorique
300°	23°	26,7 cm_3	26,5 cm_3
400°	24°	27,9	27,9
500°	25°	16,6	16,3
600°	24°	22	22,1

La pyrolyse du séléniate de cuivre avait déjà fait l objet de quelques observations de notre directeur d'études (54).

La température annoncée pour début de dégagement d'oxygène est en fait encore plus basse que 350°. Nous la plaçons aux environs de 300°. Cette valeur diffère donc davantage encore de celle du sélénia te du sulfate pour lequel on a donné le chiffre de 650°.

D'autre part, il ne nous a jamais été possible d'observer, comme notre Maître, à la température de l'ordre de 500°, l'existence d'un résidu insoluble dans l'eau et susceptible de dégager encore une certa ne quantité d'oxygène. L'hypothèse de l'existence d un séléniate basique SeO_4 Cu, x OCu comparable au sulfate basique, signalé par G. MARCHAL dans sa thèse, avait été mise en avant pour expliquer ce phénomène. Nos expériences personnelles ne permettent ni de l'infirmer, ni de la confirmer. Nous dirons implement que si le séléniate basique SeO_4 Cu, xOCu est susceptible de prendre naissance au cours de la pyrolyse du séléniate SeO_4 Cu, son existence doit être très éphémère et qu' l est seu ement possible de le caractériser dans des conditions expérimentales très étroites que nous n'avons pas eu la chance de retrouver.

(54) DOLIQUE, Bull. Soc. Chim., 1938, 5, 1263.

Pyrolyse du séléniate de cuivre

Avant pyrolyse	Prise d'essai (en grammes)	p	0,4590	0,4745	0,2775	0,3760
	Prise d'essai (en mol g.)	m	0,00222	0,00230	0,00134	0,00182
Température de pyrolyse			300°	400°	500°	600°
Après pyrolyse	Séléniate (SeO_4 Cu = 206,5)	p	0,007	0	0	0
		c	0,00003			
		c	1,35 %			
	SeO_2 sublimé (SeO_2 = 111)	p	0,102	0,160	0,139	0,1995
		m	0,00091	0,00144	0,00129	0,0018
		c	41 %	62,6 %	93,2 %	98,8 %
	SeO_2 non sublimé	p	0,032	0	0	0
		m	0,00028			
		c	14 %			
	SeO_2 total	p	0,134			
		m	0,0012			
		c	55 %	62,6 %	93,2 %	98,8 %
	Sélénite (SeO_3 Cu = 190,5)	p	0,178	0,159	0,017	0
		m	0,00093	0,00080	0,00009	
		c	41,8 %	34,8 %	6,7 %	0 %
	Oxyde (O Cu = 79,5)	p	0,096	0,116	0,097	0,140
		m	0,00120	0,00146	0,00122	0,00176
		c	54 %	63,4 %	91 %	96,6 %
	Oxyde théorique (d'après SeO_2 total)	p'	0,095	0,1145	0,098	0,143
	Indice d'exact.	100 p/p'	101	101,3	99	98

La figure 5 représente la vitesse du phénomène de pyrolyse, c'est-à-dire, comme précédemment, les dénivellations dans le manomètre en fonction du temps. C'est à propos du séléniate de cuivre que nous nous sommes aperçu qu'il était indispensable de corriger les courbes pour tenir compte de l'importance relative des prises d'essai.

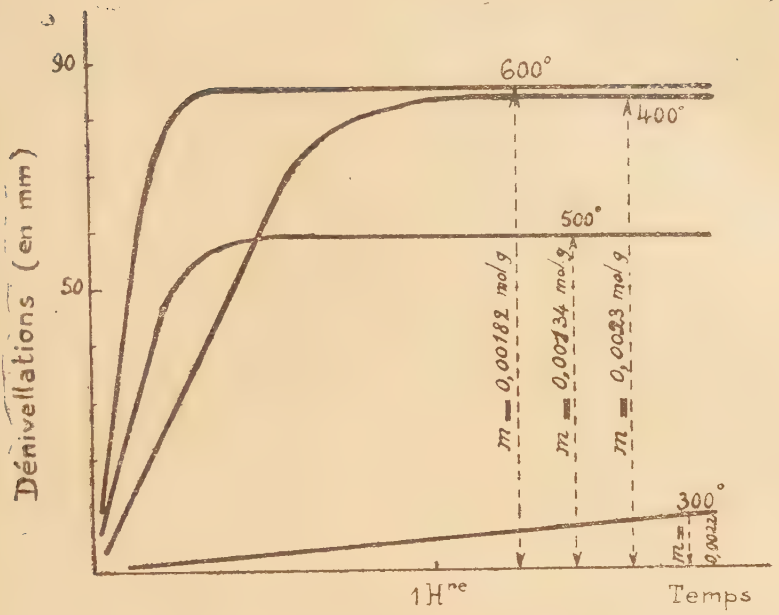


Fig. 5 — Vitesse de pyrolyse (non corrigée) du séléniate de cuivre

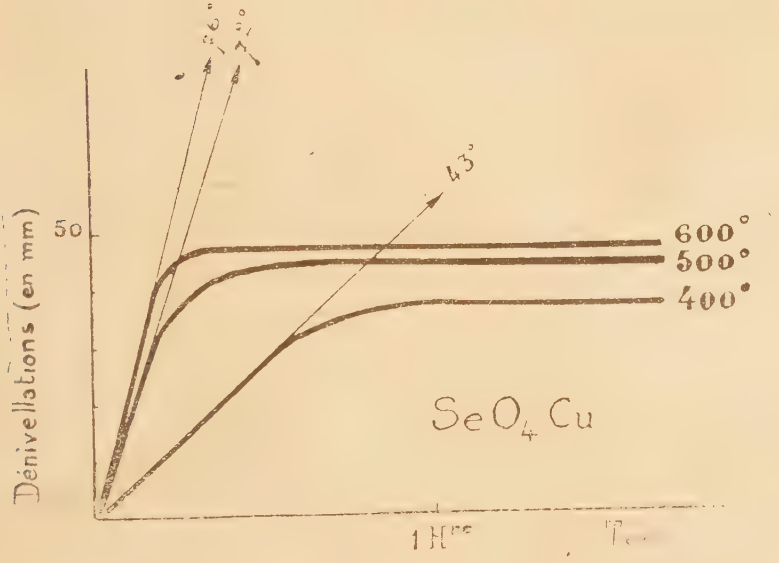


Fig: 6 — Vitesse de pyrolyse (corrigée) du séléniate de cuivre

Les deux graphiques ci-joints (fig. 5 et 6) relatifs aux températures de 400°, 500° et 600° montrent nettement la nécessité de cette transformation et l'influence de la température sur la vitesse du phénomène de pyrolyse

Il est bien évident que si, au lieu de pyrolyser une molécule gramme de séléniate, nous en pyrolysons deux fois plus, le volume gazeux né de la réaction :

$$Se\,O_4\,M \longrightarrow SeO_3\,M + \tfrac{1}{2}O_2$$

sera lui même doublé.

Soit alors V le volume de la chambre de pyrolyse et des canalisations qui la relient au manomètre et v le volume d'oxygène susceptible de pénétrer dans ledit manomètre. Pratiquement V demeure très grand par rapport à v. Si φ est le volume d'oxygène occupant l'ensemble de cette capacité, la pression mesurée par le manomètre, exprimée en atmosphère, sera

$$p = \frac{\varphi}{V+v}, \text{ soit sensiblement } p = \frac{\varphi}{V} \text{ ou :}$$

$$p = \frac{1}{V}\,\varphi = k\,\varphi$$

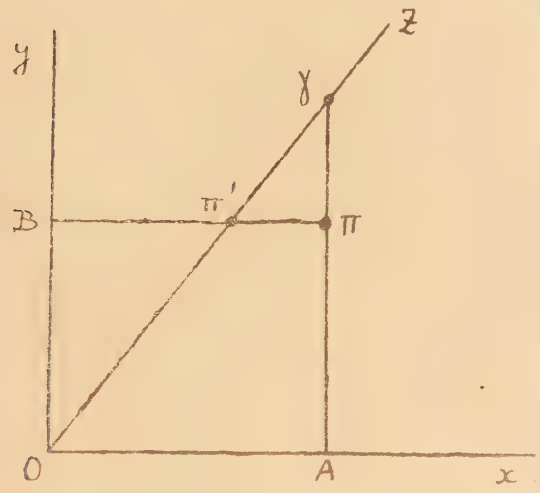
En première approximation, la pression (c'est-à-dire la dénivellation dans le manomètre) est proportionnelle au volume des gaz engendrés par la pyrolyse.

On montrerait de même qu en deuxième approximation tout se passe comme si la totalité des gaz était à une température uniforme. Il suffirait de calculer d'une part la pression du gaz correspondant à la partie chauffée à T° dans la chambre de pyrolyse et d'autre part la pression du gaz logé dans les tubulures extérieures à la température moyenne t°.

Pour que les courbes de dénivellation soient comparables entre elles, il importe donc de considérer qu'elles ont été établies pour une même fraction de mol. g. de séléniate considéré. Nous avons donc ramené les dénivellations à des valeurs correspondant à des prises d'essai de 0,001 mol. g. en divisant les ordonnées des courbes en question par les valeurs k = 1000m, m étant indiqué dans les tableaux de pyrolyse (2me colonne horizontale) sous la dénomination « Prise d'essai en mol-g. ».

Voici à ce sujet la méthode graphique dont nous avons fait usage.

Note. — Transformation d'une courbe P d'ordonnées x et y en une courbe T («transformée») d'ordonnées $X = x$ *et* $Y = y \cdot \frac{1}{k}$



Soit π un point quelconque de la courbe P.

Construisons γ de même abcisse OA que π mais d'une ordonnée K fois plus grande. γ est sur la courbe Oz de pente K passant par l'origine des axes. Projetons π en B, sur Oy. B π coupe Oz en π' Les triangles rectangles O B π' et γAO sont semblables, d'où :

$$\frac{B\pi'}{BO} = \frac{AO}{A\gamma} = \frac{1}{K}$$

mais BO = Aπ d'où

$$B\pi' = A\pi \cdot \frac{1}{K}$$

d'où la règle :

Pour diviser l'ordonnée A π d'un point quelconque d'une courbe P par le cœfficient K tacer la droite de pente K passant par l'origine des axes. Mener π B parallèle à l'axe des abcisses. Mesurer la portion π'B de π B comprise entre l'axe des ordonnées et la droite de pente K.

Pratiquement : prendre sur OX, OA = 1, prendre A γ = K. Joindre O et γ. Mesurer sur le papier millimétrique qui a servi au tracé de la courbe P la valeur de B γ' relative aux différents points de P. Reporter ces valeurs B π' sous les points correspondants de P à partir de l'axe Ox. Joindre les extrémités de ces nouveaux vecteurs. On a la courbe T.

L'application de la règle proposée est indépendante de la situation du point π par rapport à la droite Oz, c'est-à-dire par rapport à la droite y = Kx. Lorsque π est au dessous (ou à gauche) de Oz, la nouvelle ordonnée $\frac{y}{K}$ est inférieure à l'ancienne abscisse orsque π est au-dessus (à droite) de Oz, on a au contraire $\frac{y}{K} > x$.

On voit en particulier que le phénomène est pratiquement terminé :

— après 1/4 d'heure de chauffage à 600°.
— après 1/2 heure à 500°.
— après 1 heure à 400°.

A 300°, la décomposition du séléniate de cuivre n'est pas encore terminée après 40 heures. A ce moment, l'ordonnée de la transformée n'est encore que de l'ordre de 30 mm.

§ 5. PYROLYSE DU SÉLÉNIATE DE ZINC

Les résultats de la pyrolyse aux températures échelonnées de 400° à 700° sont rassemblés dans le tableau de la p. 62.

Pyrolyse du séléniate de zinc

Avant pyrolyse	Prise d'essai (en grammes)	p	0,7765	0,5065	0,4590	0,4420
	Prise d'essai (en mol. g.)	m	0,00374	0,00243	0,00220	0,00212
Température de pyrolyse			400°	500°	600°	700°
Après pyrolyse	Séléniate ($SeO_4Zn = 208,4$)	p	0,749	0,237	0	0
		m	0,00359	0,00113		
		c	95,9 %	46,5 %		
	SeO_2 sublimé ($SeO_2 = 111$)	p	0,0085	0,130	0,238	0,231
		m	0,000076	0,00117	0,00215	0,00208
		c	2,3 %	48,2 %	97,8 %	98,3 %
	SeO_2 non sublimé	p	0,0015	0,006	0,004	
		m	0,0000135	0,000054	0,000036	
		c	0,35 %	2,22 %	1,63 %	
	SeO_2 total	p	0,010	0,136	0,242	
		m	0,0000895	0,001224		
		c	2,65 %	50,42 %	99,43 %	98,3 %
	Sélénite ($SeO_3Zn = 192,3$)	p	0,003	0,0055	traces	0
		m	0,0001	0,00003		
		c	0,3 %	1,2 %		
	Oxyde ($OZn = 81,3$)	p	0,008	0,097	0,1765	0,1705
		m	0,00009	0,00119	0,00217	0,00210
		c	2,4 %	49 %	98,6 %	99,3 %
	Oxyde théorique (d'après SeO2 total)	p'	0,007	0,0995	0,1772	0,169
	Indice d'exact.	100 p/p'	114	97,5	99,8	161

Pour le séléniate de zinc, la résistance à la pyrolyse s'accroît et ce n'est qu'à partir de 600 que nous n'en trouvons plus trace. Mais à cette même température, nous ne trouvons plus également la présence de traces dosables de sélénite.

La concordance entre l'oxygène recueilli à la température du laboratoire et l'oxygène théorique est là encore satisfaisante.

Température de pyrolyse	Température du laboratoire	Volume d'oxygéne recueilli	Volume d'oxygéne théorique
400°	22°	1,7 cm_3	1,6 cm_3
500°	24°	16	15,7
600°	23°	25,9	26,6
700°	24°	26	26

La vitesse du phénoméne ressort de la figure 7.

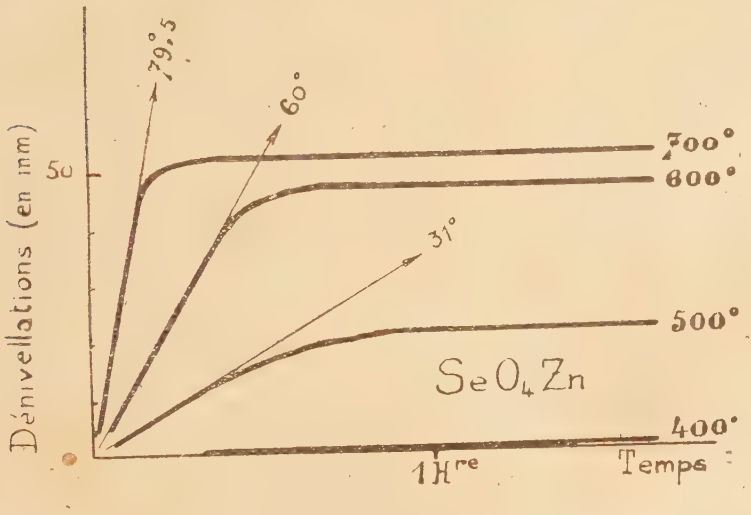


Fig 7 — Vitesse de pyrolyse du séléniate de zinc

§ 6. PYROLYSE DU SÉLÉNIATE DE CADMIUM

Dans le cas du séléniate de cadmium, il faut atteindre la température de 700° pour noter la disparition complète du séléniate et du sélénite. Les expériences de pyrolyse ont été faites de 500° à 700°.

Le tableau des résultats est donné p. 64 et les courbes de dénivellation (vitesse de la pyrolyse) (fig. 8, p. 65). Le dégagement d'oxygène est conforme à la théorie.

Pyrolyse du séléniate de cadmium

Avant pyrolyse	Prise d'essai (en grammes)	p	0,420	0,378	0,378
	Prise d'essai (en mol. g.)	m	0,00164	0,00148	0,00148
Température de pyrolyse			500°	600°	700°
Après pyrolyse	Séléniate (SeO_4 Cd = 255,4)	p	0,266	0,0485	0
		m	0,00104	0,00018	
		c	60,4 %	12,2 %	
	SeO_2 sublimé (SeO_2 = 111)	p	0,040	0,130	0,1615
		m	0,00036	0,00117	0,00145
		c	22 %	79 %	97,9 %
	SeO_2 non sublimé	p	0,0055	0	0
		m	0,00004		
		c	2,4 %		
	SeO_2 total	p	0,0455	0,130	0,1615
		m	0,00040		
		c	25 %	79 %	97,9 %
	Sélénite (SeO_3 Cd = 239,4)	p	0,036	0,018	0
		m	0,00015	0,00007	
		c	9,1 %	4,7 %	
	Oxyde (O Cd = 128,4	p	0,054	0,151	0,1865
		m	0,00042	0,00117	0,00145
		c	25,6 %	79 %	98 %
	Oxyde théorique (d'après SeO_2 total)	p'	0,0526	0,150	0,188
	Indice d'exact.	100 p /p'	102	100,5	99,3

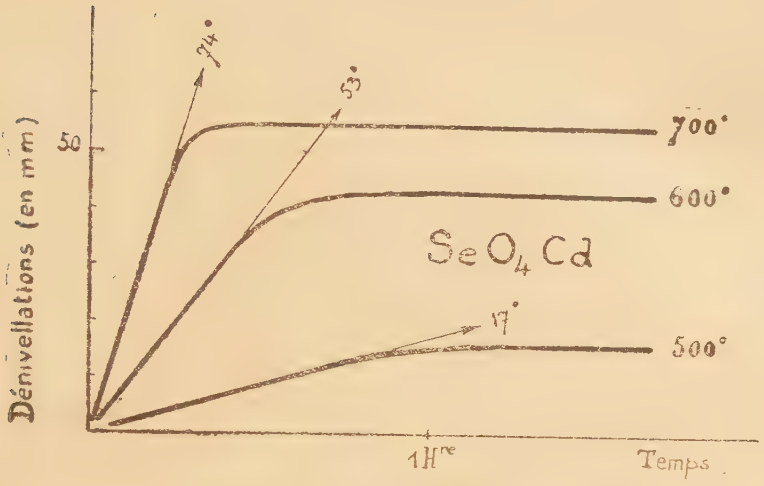


Fig. 8 — Vitesse de pyrolyse du séléniate de cadmium

§ 7. PYROLYSE DU SÉLÉNIATE DE MAGNÉSIUM

Le séléniate de magnésium est, de tous les séléniates que nous avons étudiés, le plus résistant à l'action de la chaleur.

Comme dans le cas du séléniate de cadmium, il a fallu atteindre et même dépasser 700° pour décomposer totalement le sélénite intermédiaire.

Comparativement au séléniate de cadmium, les teneurs en séléniate des résidus obtenus à 500° et 600° sont plus importants pour le magnésium, ce qui traduit une plus grande résistance de son séléniate à la pyrolyse.

Les résultats numériques figurent au tableau de la p. 66, et les courbes de dénivellation, fig. 9, ci-dessous.

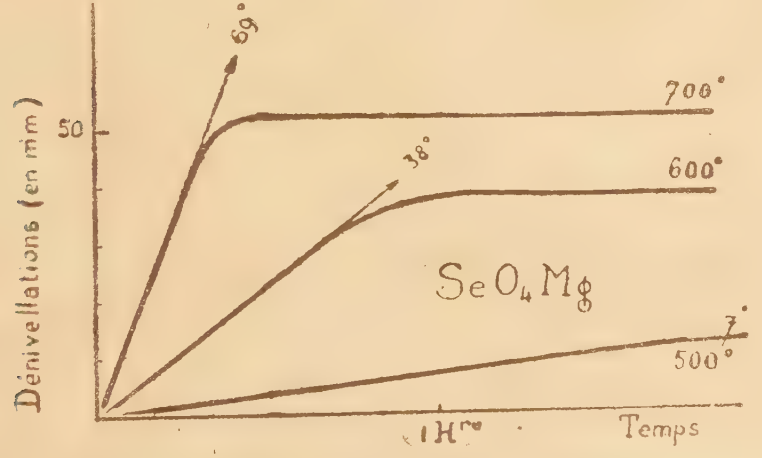


Fig. 9 — Vitesse de pyrolyse du séléniate de magnésium

Pyrolyse du séléniate de magnésium

Avant pyrolyse	Prise d'essai (en grammes)	p	0,378	0,378	0,261	0,2615
	Prise d'essai (en mol. g.)	m	0,00225	0,00225	0,00156	0,001560
Température de pyrolyse			500°	600°	700°	800°
Après pyrolyse	Séléniate ($SeO_4Mg = 167,3$)	p	0,2475	0,097	0	0
		m	0,00147	0,00058		
		c	65,3 %	25,7 %		
	SeO_2 sublimé ($SeO_2 = 111$)	p	0,0085	0,1435	0,164	0,171
		m	0,00008	0,00129	0,00147	0,00154
		c	3,1 %	57,3 %	94,2 %	98,7 %
	SeO_2 non sublimé	p	0,0015	0	0	0
		m	0,00001			
		c	0,4 %			
	SeO_2 total	p	0,010			
		m	0,0009			
		c	4 %	57,3 %	94,2 %	98,7 %
	Sélénite ($SeO_3Mg = 151,3$)	p	0,1015	0,054	0,011	0
		m	0,00067	0,00035	0,00007	
		c	29,7 %	15,5 %	4,4 %	0
	Oxyde ($OMg = 40,3$)	p	0,0035	0,052	0,058	0,060
		m	0,00008	0,00129	0,00144	0,00149
		c	3,5 %	57,3 %	92,3 %	96 %
	Oxyde théorique (d'après SeO_2 total)	p'	0,003	0,052	0,059	0,062
	Indice d'exact.	100 p/p'	110	100	98	97

CHAPITRE VI

Classement des séléniates étudiés

—:—

I. RAPPEL DU PRINCIPE DE REPRESENTATION GENERALE DES RESULTATS DE LA PYROLYSE.

Les nombreux résultats analytiques du chapitre V ne permettent pas une confrontation rapide et suggestive des conclusions partielles.

C'est afin de classer les différents séléniates étudiés dans l'ordre même de leur résistance progressive à l'action de la chaleur que nous avons imaginé (voir chap. 1. Principes, p. 13) l'emploi de « rectangles analytiques » dont le tableau ci-joint (fig. 13 in fine) donne l'application.

Dans ce tableau, les rectangles couverts de hachures représentent la quantité de séléniate ayant résisté à la pyrolyse. Soit c leur hauteur en mm. c représente le pourcentage moléculaire des séléniates ayant échappé à la destruction par la chaleur. Cette valeur est indiquée dans le tableau des résultats numériques (colonne horizontale « séléniates », ligne « c »).

Les rectangles pointillés correspondent aux sélénites présents dans les résidus de pyrolyse. Les mêmes conventions de hauteur leur sont applicables.

Les rectangles non couverts de hachures ou de points représentent l'anhydride sélénieux. Lorsque l'on peut en distinguer deux sur le graphique, le supérieur représente l'anhydride sélénieux sublimé et l'inférieur l'anhydride retrouvé dans la nacelle.

Si les analyses étaient parfaites, la hauteur totale de ces quatre rectangles serait égale à 100 mm. On conviendra qu'on s'en est approché fréquemment.

Quant aux rectangles noirs, à gauche des précédents, ils symbolisent, toujours en millimètres, le nombre de mol-g. d'oxyde métallique retrouvé dans la nacelle sur un total théorique de cent correspondant à une pyrolyse intégrale. C'est la comparaison de leur hauteur avec les hauteurs totales de l'anhydride sélénieux qui nous a permis de définir ce que nous avons appelé l'indice d'exactitude.

2. PRINCIPE DU CLASSEMENT DES SELENIATES.

Dans le tableau général ci-joint(fig. 13, in fine), les séléniates sont classés d'après les températures de disparition des sélénites auxquels ils donnent intermédiairement naissance.

Ainsi, le séléniate de nickel vient en tête : il faut dépasser légèrement 400° pour voir disparaître totalement le sélénite. Le séléniate de magnésium au contraire vient à la fin car il faut dépasser 700° pour noter le même phénomène.

En cas de doute sur le classement d'après ce critérium, il nous suffira de comparer les hauteurs des rectangles « séléniates » aux températures inférieures. Ainsi, le graphique des séléniates de cobalt et de manganèse ne présentent plus à 500° qu'un très petit rectangle « sélénite », mais à 400° le séléniate de cobalt montre encore un important rectangle « séléniate » tandis que le manganèse n'en possède plus du tout. Le séléniate de cobalt est donc plus sensible à l'action de la chaleur que le séléniate de manganèse.

Conformément à ces principes très simples, et comme conclusion immédiate des résultats expérimentaux, la liste suivante peut être établie :

Ordre de classement des séléniates dits « magnésiens » d'après la température de transformation totale en anhydride sélénieux et en oxyde métallique.

Nickel	vers 400°
Cobalt	vers 500°
Manganèse	vers 500°
Cuivre	avant 550°
Zinc	avant 600°
Cadmium	avant 700°
Magnésium	avant 750°

Ce tableau est à rapprocher de celui établi par Mlle MARCHAL lors de son étude sur les sulfates correspondants de Ni, Co, Mn, Cd et Mg.

Les sulfates de cuivre et de zinc s'écarteraient de la classification des séléniates. Ces deux métaux, d'après les travaux de HOFMAN et WANJUTOW (55), se placeraient en tête de liste, la lettre d signifiant qu'il s'agit d'une température de début de décomposition et la lettre v exprimant que la décomposition est énergique.

Comparaison entre les sulfates et les séinélates de la série magnésienne

	Sulfates			Séléniates
	Mlle G. MARCHAL		HOFMAN et WANJUKOW	GENOIS
	Temp. de commencement de décomposition	Temp. pour laquelle la tension de vapeur est p = 760mm	d = début de décomposition v = décomposition énergique	Temp. de dispariton totale des sélénites
Cu			653d — 670 v	avant 550°
Zn			702d — 720 v	avant 550°
Ni	690°	893°	702d — 764 v	vers 400°
Co	690°	958°	720d — 770 v	vers 500°
Mn	720°	1028°	699d — 790 v	vers 500°
Cd	780°	1060°	827d — 846 v	avant 700°
Mg	880°	1150°	890d — 972 v	avant 750°

3. AUTRE PRINCIPE DE CLASSEMENT DES SELENIATES ETUDIES

La lecture des courbes de dénivellation manométrique en fonction du temps suggère l'idée d'une corrélation entre la vitesse du phénomène de décomposition pyrogénée et la grandeur de l'angle formé par les dites courbes avec l'axe des temps à l'origine.

Effectivement, si l'on mesure au rapporteur la valeur de ces « angles au départ du phénomène » et si l'on en calcule la tangente trigonométrique pour chacune des températures d'expériences, on peut tracer le graphique ci-joint fig. 10 (p. 70) d'après lequel l'ordre de classement des séléniates étudiés est sensiblement le même qu'en tenant compte des températures de disparition des sélénites.

Sur ce graphique, nous avons tracé en traits discontinus la courbe de vitesse de pyrolyse relative au séléniate de cuivre composé qui, avec le séléniate de zinc, s'écartait le plus de la classification de HOFMAN et WANJUKOW.

---

(55) H. O. HOFMAN et W. WANJUKOW. — Transactions of the American Institut of Miring Engineers 1913, **43**, 523. — Bulletin of the American Institut of Mining Engineers, 1912, 889.

La courbe du séléniate de cuivre est remarquables : a concavité est tournée en sens inverse de celle des autres courbes. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce renversement graphique. La première consisterait dans un important abaissement de la vitesse de pyrolyse aux températures élevées ; nous la rejeterons immédiatement car on ne voit pas bien pourquoi, contrairement aux autres séléniates, le séléniate de cuivre échapperait à la loi générale d'accroissement de vitesse avec l'élévation de température. La deuxième hypothèse tiendrait compte de l'existence d'un séléniate basique auquel nous avons déjà fait allusion. La stabilité relativement plus grande de ce composé vis-à-vis du séléniate simple et en tout

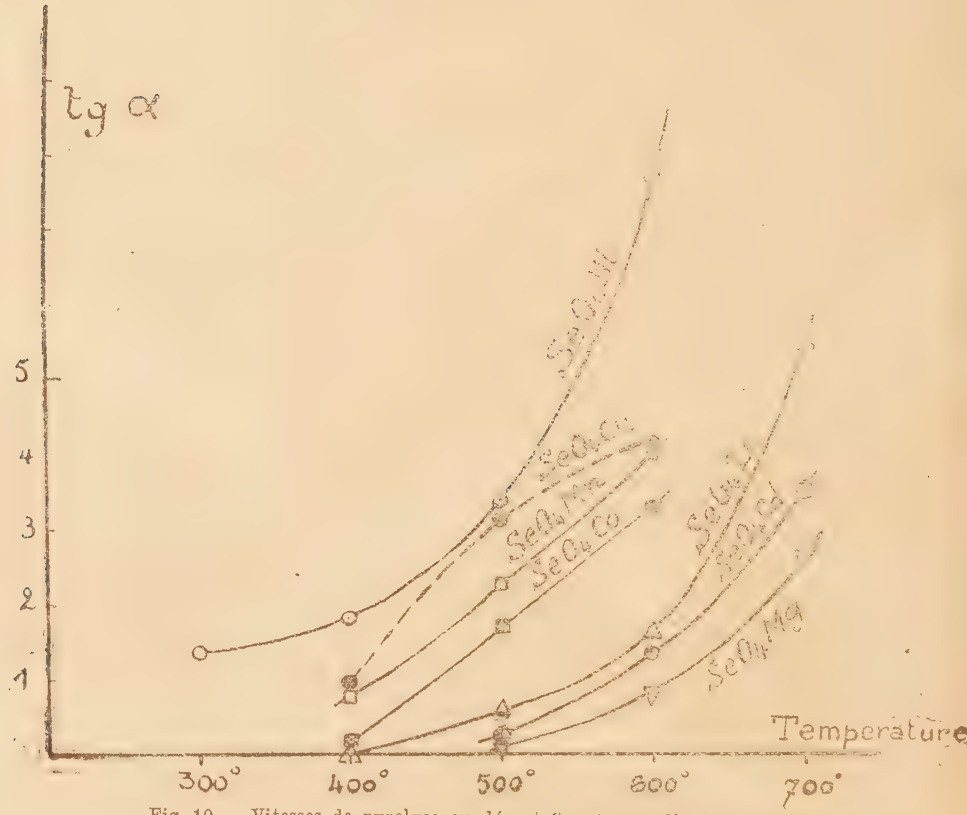


Fig. 10 — Vitesses de pyrolyse au départ (tg α) pour divers séléniates

cas le fait même de sa genèse intermédiaire. avant d'atteindre le stade anhydride sélénieux + oxyde métallique, ne suffirait-t-elle pas à diminuer notablement la vitesse apparente de la dyrolyse aux basses températures, celles précisément où le dit

sel basique aurait le plus de chance d'exister ? Cette dernière hypothèse n'est pas invraisemblable.

La position, dans le graphique, de la courbe relative au séléniate de cobalt appelle une autre remarque. Conformément à l'ordre de classement donné ci-dessus d'après la température de transformation totale en Se O2 et oxyde OM, le séléniate de cobalt devrait se placer immédiatement au-dessous du séléniate de nickel. On constate qu'il se place en fait beaucoup plus bas et en-dessous du séléniate de manganèse .Cette interversion Mn-Co se retrouve dans les travaux de HOFMAN et WANJUKOW sur les sulfates lorsque, au lieu de considérer la température de décomposition énergique (v), on adopte comme argument de classification la température (d) de début de décomposition. Cette analogie entre nos résultats et ceux des auteurs précités s'explique aisément : les angles α, dont les tangentes constituent les ordonnées du graphique, ne sont autres que les angles « *au départ* » du phénomène de pyrolyse.

4. CONCLUSIONS.

En résumé, les séléniates des métaux de la série magnésienne, à l'image des sulfates correspondants, sont sensibles à l'action de la chaleur et conduisent finalement à un mélange d'oxyde métallique, d'oxygène et d'anhydride sulfureux sélénieux.

Ils se différencient des sulfates homologues par trois caractères :

1) **L'anhydride sélénique SeO_3 n'apparaît pas au cours de la pyrolyse comme c'était le cas pour l'anhydride sulfurique SO_3.**

Tandis que ce dernier composé donnait lieu à la réaction réversible

$$2\ SO_3 \rightleftarrows 2\ SO_2 + O_2$$

l'anhydride sélénique, beaucoup moins stable, ne peut en aucune manière être mis en évidence dans la pyrolyse des séléniates.

2) **Les sélénites provenant de la désoxygénation des séléniates sont, par contre, les produits intermédiaires de la pyrolyse, alors que les sulfites sont décomposés sans qu'il soit possible de les caractériser.**

3) **Les températures de décomposition totale des séléniates sont notablement plus basses que celles des sulfates, la différence étant de l'ordre de 200°, mais le tableau de classement des séléniates par sensibilité croissante à l'action de la chaleur est le même que celui des sulfates.**

SECONDE PARTIE

Réduction par l'hydrogène des séléniates des métaux dits magnésiens

CHAPITRE I.

Principes

QUELQUES HYPOTHESES DE TRAVAIL

On vient de voir comment, sous l'action de la chaleur, les séléniates de la série magnésienne se transforment finalement en anhydride sélénieux et en oxyde métallique par désoxygénation.

La pyrolyse de ces séléniates s'accompagne déjà par conséquent d'une réduction.

Quel serait alors le comportement de ces mêmes produits en présence du gaz hydrogène aux mêmes températures que dans les expériences précédentes ?

Il semble qu'il soit très simple de le prévoir :

1°) L'hydrogène pourra se combiner avec formation d'eau à l'atome d'oxygène qui tend à quitter la molécule de séléniate, lorsque celui-ci passe à l'état de sélénite :

$$Se\ O_4\ M + H_2 \longrightarrow SeO_3\ M + OH_2 \qquad (1)$$

2°) L'hydrogène pourra se combiner ensuite à l'oxygène contenu dans chacun des produits de la pyrolyse des séléniates eux-mêmes, à savoir : d'une part l'anhydride sélénieux SeO_2, d'autre part l'oxyde métallique OM.

Avec l'anhydride sélénieux, selon que la réaction sera plus ou moins poussée, on observera la formation de sélénium libre :

$$SeO_2 + 2\ H_2 \longrightarrow Se + 2\ OH_2 \qquad (2)$$

ou la formation d'hydrogène sélénié (acide sélenhydrique)

$$SeO_2 + 4\ H_2 \longrightarrow SeH_2 + 2\ OH_2 \qquad (3)$$

Avec l'oxyde métallique, il sera possible dans certains cas d'assister à la réduction jusqu'au métal.

$$OM + H_2 \longrightarrow M + OH_2 \qquad (4)$$

Mais ce ne sont pas là les seules réactions susceptibles d'être déclenchées par le passage de l'hydrogène sur les séléniates à des températures plus ou moins élevées. On peut encore imaginer que la totalité de l'oxygène soit enlevée à la molécule de séléniate (ou du sélénite correspondant) sans que le métal soit jamais détaché du sélénium. Cette « réduction sans lyse » conduirait au séléniure selon l'un des schémas :

$$SeO_2\ M + 4\ H_2 \longrightarrow Se\ M + 4\ OH_2 \qquad (5)$$

$$SeO_3\ M + 3\ H_2 \longrightarrow SeM + 3\ OH_2 \qquad (6)$$

On peut enfin penser que l'acide sélénhydrique SeH_2 provenant de la réaction d'équation (3), du fait de son instabilité provoquera la transformation de l'oxyde OM en séléniure SeM. On sait en effet que l'hydrogène sélénié dans une certaine zône de température est susceptible de se dissocier réversiblement selon l'équation :

$$Se\ H_2 \rightleftharpoons Se + H_2$$

Ne pourrait-on pas écrire ensuite :

$$Se + H_2 + OM \longrightarrow SeM + OH_2 \qquad (7)$$

INTERÊT DE LA VERIFICATION DE CES HYPOTHESES

Dans sa « Contribution à l'Etude des Séléniures métalliques », FONZES-DIACON (5) s'était proposé tout d'abord la préparation des séléniures par diverses méthodes au nombre desquelles il faut retenir ici « la transformation des séléniates... sous l'influence de réducteurs énergiques tels que le charbon à la température élevée du four électrique, l'hydrogène à la chaleur rouge, l'aluminium et le magnésium dont l'action réductrice s'exerce par simple inflammation du mélange à l'aide d'un fil de magnésium. » Notons soigneusement que FONZES-DIACON parle de l'emploi de l'hydrogène à la chaleur rouge, mais qu'en aucun endroit de sa thèse cette chaleur rouge n'est autrement définie. On sait à quelles erreurs conduit ce mode d'expression des températures. Un nouvel examen des conclusions de ce chercheur permettrait peut-être de préciser les températures en-deçà et au-delà desquelles la réduction des séléniates par l'hydrogène conduit aux séléniures métalliques.

Mais on peut espérer davantage d'une étude systématique de la réduction par l'hydrogène à des températures progressivement croissantes. On peut souhaiter en particulier ,par un choix de températures suffisament basses, limiter la désoxygénation au terme sélénite conformément à l'équation (1) donnée plus haut. On aurait là un procédé de préparation des sélénites qui, à notre connaissance, ne paraît pas avoir été signalé jusqu'à présent.

Ou bien, au contraire, l'action de l'hydrogène étant très poussée, n'existerait-il pas une température convenable pour la transformation intégrale du sélénium, non pas en séléniure, mais en hydrogène sélénié $Se\,H_2$ facilement entrainable dans le courant gazeux. S'il en était ainsi, la réduction permettrait le dosage du sélénium des séléniates (ou des sélénites) à l'état de séléniure de plomb, par simple barbottage dans une solution de sel de plomb et collecte du précipité ainsi formé. On éviterait ainsi la consommation d'une certaine quantité d'iodure de potassium, nécessaire, comme on le verra plus loin au chapitre « Méthodes analytiques », pour le dosage des séléniates.

CHAPITRE II

Description du matériel

CHOIX D'UNE TECHNIQUE

Les équations (1) et (7) précédemment indiquées p. 74 sont toutes relatives à des réactions au cours desquelles prend naissance une certaine quantité d'eau.

Soit p un poids d'une substance donnée (exprimé en molécules-grammes) soumise à l'action d'un courant d'hydrogène de vitesse constante et à la température T°. Mesurons les poids d'eau p_1, p_2..., p_n formés après des temps de passage du gaz respectivement égaux à t_1, t_2,... t_n

Il semble que les courbes $p = f(t)$ pourraient permettre de définir une vitesse de réduction à l'origine des temps de même que la considération des courbes de dénivellation dans la première partie de ce travail nous avait conduit à la notion de vitesse de pyrolyse.

Les difficultés techniques sont ici beaucoup plus grandes. Il ne s'agit pas seulement, en effet, de mesurer en fonction du temps la perte de poids de la prise d'essai, mais de procéder à la fois à la séparation des divers produits de la réduction et on a vu, il y a un instant, que ces produits sont assez différents.

Dans les études de GUICHARD et des élèves de son école, d'ingénieux dispositifs permettent par exemple de connaître la perte de poids d'une substance en fonction du temps, soit à température constante, soit à température linéairement croissante, mais c'est une perte globale qui est ainsi mesurée, les produits entrainés dans le courant gazeux ne sont, au cours de ces travaux, ni séparés les uns des autres, ni même collectés.

A défaut d'une balance genre GUICHARD que nous aurions peut-être pu modifier dans le sens désiré, nous nous sommes rabattu sur un dispositif plus simple dont nous avons essayé de tirer le meilleur parti possible. Les résultats obtenus ne sont pas aussi satisfaisants quedans la première partie de notre travail

pour la raison très simple que le phénomène est assez rapide et qu'il est très difficile de mesurer les masses d'eau formées dès les premiers moments de la réduction.

Le principe du montage décrit ci-après est en effet le suivant : à la suite du tube à réduction, monté à la manière d'un tube à combustion pour analyse organique diriger le courant gazeux pendant des temps aussi courts que possible dans un jeu de tubes absorbeurs A, puis dans un second jeu identique B par la simple manœuvre d'un robinet à trois voies. Procéder à des pesées successives de A, puis de B, après avoir pris les précautions d'usage concernant le refroidissement des absorbeurs en question. C'est évidemment la durée de refroidissement de l'appareil absorbeurs qui conditionne le temps de passage des gaz en A puis en B.

APPAREILLAGE

L'ensemble de l'installation pour pyrolyse (fig. 11) comprend trois parties :

1) Un dispositif générateur d'hydrogène pur et sec.

2) Un tube de pyrolyse

3) Un dispositif d'absorption de l'eau formée.

1. Dispositif générateur d'hydrogène.

Il comprend lui-même : un réservoir d'hydrogène, un tube de purification, un débit-mètre.

a) *Réservoir.* Il est constitué par un flacon de 5 litres de capacité, initialement rempli d'eau. On y envoie de l'hydrogène produit par action du zinc sur l'acide sulfurique, en même temps que l'on siphone la quantité d'eau équivalente. Ce réservoir est surmonté d'un vase ouvert muni d'un niveau d'eau constant. De ce vase, on peut faire tomber goutte à goutte de l'eau dans le réservoir pour en chasser le gaz hydrogène.

b) *Tube de purification.* L'hydrogène provenant du réservoir est purifié par passage dans un tube garni de tournure de cuivre, chauffé sur une rampe à gaz. L'eau formée dans ce tube est condensée dans un appareil ad hoc, auquel fait suite un laveur à permanganate de potassium et un autre barbotteur garni d'acide sulfurique concentré.

c) *Débitmètre.* L'hydrogène pur et sec ainsi produit traverse ensuite un débitmètre construit par nos soins et réglé de telle sorte que le débit soit exactement de 1 litre par heure pendant toute la durée de nos essais de réduction.

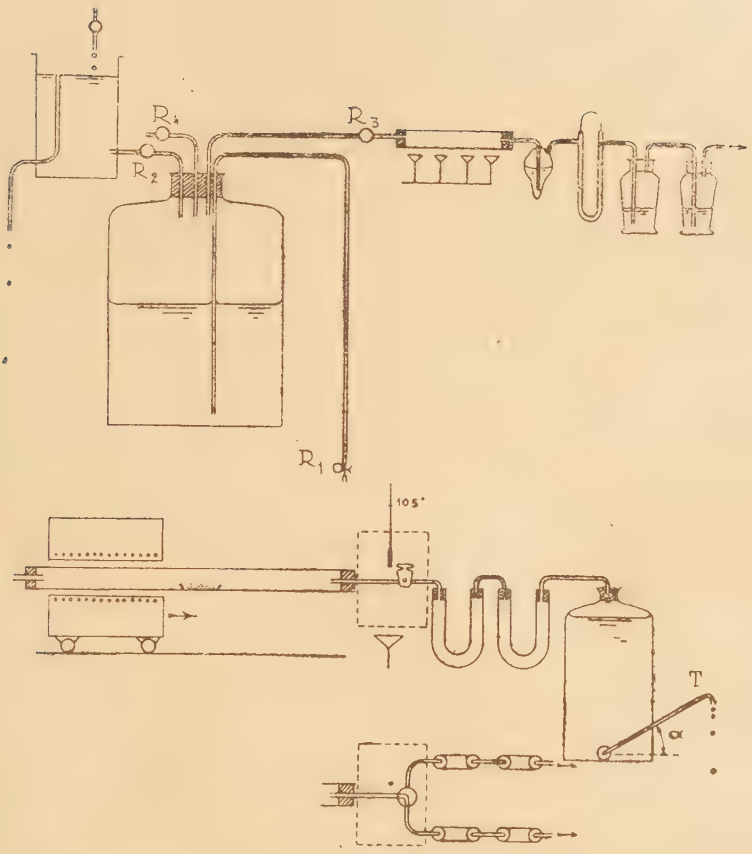


Fig. 11 — Schéma de l'installation pour pyrolyse

II. Tube a pyrolyse.

Le tube à pyrolyse est constitué par un tube de quartz de 1m de longueur chauffé à l'aide d'un four électrique muni de ses accessoires habituels (rhéostat, ampèremètre, couple thermoélectrique pour la mesure de la température.

Ce tube de quartz opaque porte en son milieu une fenêtre de quartz transparent. C'est là que se place, au début de chaque essai, la nacelle contenant la substance à étudier. Le four électrique est placé lui-même avant la réduction en amont de cette nacelle c'est-à-dire entre celle-ci et le générateur d'hydrogène.

III. Dispositif d'absorption de l'eau.

Le tube à réduction est relié au moyen d'un excellent bouchon de liège à un robinet à trois voies, disposé lui-même dans le plan horizontal et connecté à son tour du côté de ses branches libres à deux jeux de tubes en U, garnis de ponce sulfurique. Celui des jeux de tubes absorbeurs qui est en fonctionnement est relié finalement à un réservoir d'eau monté en aspirateur.

La portion du tube de quartz en aval du four électrique et la totalité du robinet à trois voies sont enfermées dans une enceinte formant bain d'air chauffée à quelques degrés au-dessus de 100°, pour éviter toute condensation de la vapeur d'eau en amont des tubes à ponce. La manœuvre au robinet à trois voies se fait de l'extérieur de l'enceinte au moyen d'une fourche en bois.

MARCHE D'UNE EXPERIENCE

La nacelle et la prise d'essai étant en place dans le tube de quartz, le réservoir d'hydrogène étant plein de gaz, on ferme les robinets R_1 (siphon) et R_4 (admission d'hydrogène). On ouvre R_2 (flacon à niveau constant) et R_3 (débit .

On règle le débit par le jeu du robinet R_1 et la variation de l'angle α du tube de sortie T avec l'horizontale. Lorsque la purge d'air est terminée dans le tube de quartz, (ce dont on peut s'assurer par un prélèvement convenablement effectué à la sortie de ce tube), on chauffe le four placé d'abord en amont de la nacelle. Sa température de régime atteinte, on le roule sur ses rails de manière à ce qu'il chauffe la partie médiane du tube à réaction et l'on note soigneusement l'origine des temps.

On recueille la vapeur d'eau dans le jeu A de tubes absorbeurs, pendant 10, 20, ou 30 minutes par exemple.

On manœuvre le robinet à trois voies pour procéder à la même opération avec le jeu B. Pendant ce temps, A se refroidit et l'on procède à sa pesée. Dès la pesée des tubes A, on les remet en place et manœuvre à nouveau le robinet à trois voies, etc... On dresse une courbe des augmentations de poids totales de l'ensemble A + B en fonction du temps. C'est cette courbe qui

nous renseigne sur l'allure générale du phénomène de réduction et nous permet de connaître la quantité d'eau engendrée au cours de la réduction.

Les résultats qu'elle fournit doivent être complétés par l'examen du résidu contenu dans la nacelle et des portions éventuellement sublimées hors de la zône très chaude correspondant au four électrique.

L'analyse de ces diverses portions est pratiquée d'après les méthodes que nous allons maintenant rappeler.

CHAPITRE III

—:—

Méthodes de dosage

—:—

Dans ce paragraphe, nous allons rappeler brièvement les différentes méthodes d'analyse des mélanges plus ou moins complexes auxquels étaient susceptibles de conduire les séléniates et les sélénites, soit au cours de pyrolyse (première partie), soit au cours de réduction par l'hydrogène (seconde partie).

§ 1. DOSAGE DES ANIONS

DOSAGE DES SELENIATES

PRINCIPES

Ce dosage est fondé sur la réduction de l'ion sélénique au moyen de l'acide chlorhydrique concentré selon l'équation :

$$SeO_4H_2 + 2\,ClH \rightleftharpoons SeO_3H_2 + Cl_2 + OH_2 \qquad (1)$$

Le chlore dégagé est proportionnel à l'oxygène du séléniate, c'est-à-dire proportionnel au séléniate lui-même mis en jeu.

On dose ce chlore par iodométrie.

$$Cl_2 + 2\,IK = I_2 + ClK \qquad (2)$$

à l'aide d'une solution titrée de thiosulfate de sodium décinormal (56)

(56) DOLIQUE, Ann. Chim. analyt., 1936, **18**, 313

APPAREIL

L'appareil utilisé pour ces opérations est l'appareil à usage multiple décrit par DOLIQUE (57) en 1942.

Il est complété : 1°) par un générateur d'anhydride carbonique, gaz entraineur du chlore au fur et à mesure de sa formation, 2°) par une burette graduée contenant la solution de thiosulfate destinée à la neutralisation de l'iode au fur et à mesure de son apparition dans la solution d'iodure de potassium.

Le tracé rapide des courbes indiquant, en fonction du temps, le volume total de solution de thiosulfate utilisé permet de suivre la marche du dégagement du chlore et de ne pas poursuivre inutilement l'ébullition de la solution.

CALCUL

Soit x le nombre de cm³ de solution de thiosulfate N /10 écoulé de la burette. L'équation (3) :

$$2\ S_2\ O_3\ Na_2 + I_2 = S_4\ O_6\ Na_2 + 2\ INa \qquad (3)$$

et les deux equations (1) et (2) précédentes montrent que :

Une molécule-gramme de séléniate (contenant 1 atome-gramme c'est-à-dire 79 g de sélénium) correspond à 20.000 cm³ de thiosulfate N /10.

A x cm³ correspondront par conséquent :

$$\frac{79\ x}{20.000} = 0{,}00395\ g\ Se$$

REMARQUE

Dans le ballon à réaction, il reste, après intervention de l'acide chlorydrique, une quantité d'acide sélénieux exactement proportionnelle à la quantité de séléniate mise en jeu. Le dosage volumétrique précédent peut donc être controlé par voie pondérale, par précipitation du sélénium aux dépens de l'ion (SeO_3) au moyen du gaz SO_2 et pesée de ce sélénium après dessiccation.

Mais si l'on part d'un mélange contenant, outre le séléniate, une certaine quantité de sélénite, le poids de sélénium obtenu pondéralement ne correspond plus aux lectures de burettes. Ce cas est examiné un peu plus loin.

---

(57) DOLIQUE, Bull. Soc. Chim., (5), 1942, 9, 820.

DOSAGE DES SELENITES

Principe

L'ion sélénieux (SeO_3) est réduit à l'état de sélénium élémentaire par action du gaz sulfureux à chaud en milieu chlorhydrique.

Appareil

Le dosage est effectué dans un vase à filtration chaude, disposé sur un bain-marie d'eau bouillante. Le gaz sulfureux provient d'un siphon spécial et barbotte bulle à bulle dans la solution dont la température ne doit pas être inférieure à 70° On poursuit le chauffage de la solution jusqu'à ce que le sélénium ainsi précipité ait viré de la teinte rouge à la teinte noire et se soit aggloméré. On le recueille alors sur un creuset de Gooch ou encore sur un entonnoir muni d'une plaque poreuse à grains très serrés. Le sélénium adhérant parfois aux parois sous forme d'une mince pellicule, il peut être utile pour cette opération de faire usage d'un agitateur muni d'un embout de caoutchouc.

Calcul

Soit M le poids moléculaire du sélénite à doser.

79 g de sélénium correspondent à M

x g de sélénium correspondent à $\frac{Mx}{79}$

DOSAGE DES MELANGES DE SELENIATE ET DE SELENITE

On dose d'abord le séléniate par la méthode au thiosulfate N /10. Soit p le poids de sélénium contenu sous forme de séléniate dans la prise d'essai.

On dose ensuite le sélénium total en le précipitant par SO_2 dans la liqueur restant dans le ballon. Soit P la teneur de cette solution en sélénium.

La différence P — p = p' représente le sélénium sous forme de sélénite.

DOSAGE DES MELANGES DE SELENITES ET DE SELENIURES

Nous nous sommes heurtés ici à un phénomène complexe.

L'idée d'un dosage des mélanges sélénite + séléniure nous est venue dès que nous avons eu la preuve de l'existence des sélé-

niures dans les produits résultant de la réduction de certains séléniates. Dans les cas en question, lorsque nous voulions par exemple doser le résidu insoluble dans l'eau, nous lui ajoutions de l'acide chlorhydrique ; à ce moment, nous observions un dégagement de gaz sélénhydrique $Se\,H_2$ plus ou moins abondant, puis une coloration rose ou rouge apparaissait dans le liquide. Cette coloration était d'autant moins intense que la température de réduction avait été plus élevée, c'est-à-dire que la quantité de sélénite existant dans le résidu était plus faible.

Devant ce phénomène, nous avons alors émis l'hypothèse suivante : le résidu contenant à la fois du sélénite et du séléniure l'addition d'acide chlorhydrique doit y provoquer d'abord les réactions (1) et (2) ci après :

$$SeO_3M + 2\,ClH \longrightarrow Cl_2\,M + SeO_3\,H_2 \qquad (1)$$

insoluble — soluble

$$SeM + 2\,ClH \longrightarrow Cl_2\,M + SeH_2 \qquad (2)$$

Mais de même que l'anhydride (ou l'acide) sulfureux et l'acide sulfhydrique réagissent avec précipitation de soufre

$$SeO_2 + 2\,SH_2 \longrightarrow 2\,OH_2 + Se$$

ou $$SeO_3\,H_2 + 2\,SH_2 \longrightarrow 3\,OH_2 + 3\,S$$

de même, semble-t-il, les produits séléniés des équations (1) et (2) doivent pouvoir donner naissance à une quantité bien déterminée de sélénium d'après l'équation :

$$SeO_3\,H_2 + 2\,Se\,H_2 \longrightarrow 3\,OH_2 + 3\,Se\ (rouge)$$

Trois atomes-grammes de sélénium proviendraient ainsi d'une mol-gr de sélénite et de 2 mol-gr de séléniure. Pratiquement, les proportions relatives de ces derniers constituants du mélange sont différentes de 1 $SeO_3\,H_2$ pour deux SeH_2 et deux cas sont à considérer :

1°) le rapport sélénite : séléniure est supérieur à 1/2

2°) le rapport sélénite : séléniure est inférieur à 1/2

Dans le premier cas, moyennant une affusion ménagée d'acide chlorhydrique, le gaz SeH_2 trouvera toujours suffisamment d'acide sélénieux pour en libérer le sélénium correspondant. Soit P g le poids de sélénium recueilli après acidulation : P / 3 g. proviendront du sélénite et $2\frac{P}{3}$ g proviendront du séléniure

Le filtrat de ce dosage contiendra l'excès de sélénite auquel il suffira d'appliquer la méthode précédemment décrite pour le dosage des solutions de sélénite.

Dans le second cas, le gaz sélenhydrique SeH_2 ne trouvera pas assez d'acide sélénieux pour libérer la totalité de son sélénium à l'état métalloïdique ; il conviendra encore de partager le précipité de sélénium en parties proportionnelles à 1 et à 2 comme on vient de le voir, et de déplacer convenablement l'excès de gaz SeH_2 pour le doser par une méthode adéquate.

Quelques expériences pratiquées sur des mélanges connus de sélénite et de séléniure nous ont démontré le bien fondé de cette hypothèse, le dosage du gaz $Se\ H_2$ entrainé par un courant d'hydrogène se pratiquant très simplement par barbottage dans une solution d'acétate de plomb et pesée du séléniure de plomb ainsi formé :

$$SeH_2 + \text{acétate Pb} \longrightarrow SePb + \text{acide acétique}$$
$$(P.M=286,18)$$

Le facteur de transformation $SePb \longrightarrow Se$ est égal à $78,96/286,18 = 0,276$.

§ 2. DOSAGE DES CATHIONS

DOSAGE DU NICKEL

Principe

La diméthylglyoxime $C_8\,H_{14}\,N_4\,O_4\,H_2$, en solution alcoolique donne dans une solution neutre de nickel chauffée, puis additionnée d'un peu d'acétate alcalin, un précipité rouge de nickel diméthylglyoxime $C_8\,H_{14}\,N_4\,O_4\,Ni$.

Technique

On opère à chaud en milieu ammoniacal, en présence de solution alcoolique de diméthylglyoxime. On filtre sur Gooch taré, dessèche à l'étuve et pèse.

Calcul

Soit p le poids de nickel diméthylglyoxime trouvé (P. M = 278,7). Le poids de nickel correspondant est : 0,2106 p.

DOSAGE DU CADMIUM

Principe

Le carbonate et le nitrate de cadmium se transforment facilement en oxyde par une bonne calcination.

Technique

On précipite le cadmium de ses solutions sous forme de carbonate, au moyen de carbonate de potassium en léger excès, à la température de l'ébullition. On laisse reposer pendant assez longtemps à la température du bain-marie, et l'on filtre le précipité lorsqu'il s'est complètement rassemblé. On lave à l'eau chaude et sèche. On rassemble le précipité sec sur un verre de montre que l'on met de côté. Le filtre, auquel adhèrent encore de petites quantités de précipité, est lavé avec de l'acide nitrique dilué. On recueille ces eaux de lavage (qui contiennent du nitrate de cadmium) dans un creuset taré ; on évapore à sec. On ajoute alors la masse de carbonate précédemment recueillie sur le verre de montre. On chauffe au début très légèrement le creuset ouvert avec la petite flamme d'un bec Meker et on maintient la température jusqu'à ce que la masse apparaisse uniformément brune. On élève alors la température en ayant soin de ne pas laisser le cône intérieur de la flamme toucher le fond du creuset, sinon les gaz réducteurs pourraient transformer l'oxyde OCd en métal cadmium.

Calcul

128,4 g d'oxyde OCd correspond à 112,4 g de cadmium

DOSAGE DU MAGNESIUM

On dose le magnésium à l'état de pyrophosphate $P_2O_7Mg_2$ selon la technique classique : précipitation à froid à l'aide d'une liqueur contenant du chlorure d'ammonium, du phosphate disodique, et un quart de son volume d'ammoniaque officinale, insolubilisation complète du phosphate ammoniaco-magnésien par l'emploi d'un léger excès de phosphate alcalin, calcination pour transformer le phosphate en pyrophosphate dont 222.4 g correspondent à 48,6 g d magnésium.

DOSAGE DU COBALT

Principe

Le cobalt est dosé sous forme d'oxyde, mais il faut partir d'une solution neutre ou très légèrement acide. S'il y a de l'ammoniaque, on s'en débarrasse en chauffant; de même, par évaporation, on se débarrasse de l'excès d'acide.

Technique

La solution est chauffée presque à l'ébullition dans une capsule de porcelaine, (et non dans un vase de verre, à cause de l'emploi ultérieur de KOH), puis additionné d'un léger excès de potasse. Le chauffage est poursuivi jusqu'à ce que le précipité devienne brun. En cas de présence de sels ammoniacaux, il fau-

drait, bien entendu, ajouter de la potasse jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit expulsée, sans quoi il resterait du cobalt en solution.

On décante sur filtre et on lave à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau passe très peu alcaline. Il est impossible d'enlever tout l'alcali. On obtient un précipité plus pur en ajoutant dans la capsule un peu de brome et faisant bouillir à nouveau quelques instants de manière à transformer l'hydroxyde Co $(OH)_2$ en peroxyde noir, grenu, plus facile à laver. On brule le filtre à part ; on calcine le précipité et les cendres du filtre dans un creuset taré.

Calcul

Le produit de la calcination a pour formule Co_3O_4 (P. M = 240,7). Il correspond à 176,7 de cobalt Le facteur de transformation $Co_3O_4 \longrightarrow Co$ est égal à 0,734.

DOSAGE DU MANGANESE

Principe

Le manganèse est dosé à l'état de pyrophosphate de manganèse.

Technique

La solution neutre de manganèse est concentrée et traitée par un excès de phosphate d'ammonium. Après filtration et lavage, le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique. La solution, soumise à l'ébullition, est additionnée d'un excès d'ammoniaque, chauffée pendant 1/4 d'heure encore et maintenue sur le bain-marie pendant 1 heure. Le nouveau précipité recueilli sur filtre est lavé avec très peu d'eau froide, séché et calciné ; il est constitué de pyrophosphate de manganèse dont 283,8 g correspondent à 109,8 g de manganèse. Le facteur de transformation est donc ici 0,387.

DOSAGE DU ZINC

Principe

On précipite le zinc sous forme de sulfure par un courant d'hydrogène sulfuré en milieu acétique.

Technique

On fait passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur exclusivement acétique et chaude (acétate de sodium ajouté à la liqueur acide, presque neutralisée par l'ammonia-

que). On laisse reposer dans un endroit chaud, puis on lave avec une solution de nitrate d'ammonium saturée d'hydrogène sulfuré.

On peut terminer le lavage par une solution aqueuse de ce gaz.

Si cela ne gêne pas, on peut, avant de précipiter par l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique, ajouter une certaine quantité de chlorure mercurique. Le sulfure de mercure précipite alors en même temps que le sulfure de zinc. Cette addition favorise la transformation du sulfure de zinc colloïdal en sulfure grenu et permet son lavage à l'eau pure avec un peu d'hydrogène sulfuré sans pseudo-solution.

Dans les calcinations ultérieures, le sulfure de mercure produit se volatilise et ne gêne pas.

CALCUL

97,4 de sulfure correspondent à 65,4 de zinc.

DOSAGE DU CUIVRE

La méthode la plus convenable est sans conteste la méthode électrolytique.

Nous avons suivi pas à pas les prescriptions classiques pour la conduite de ce dosage qu'il nous paraît superflu de commenter.

§ 3. RECHERCHES PARTICULIERES

Nous rassemblons, dans ce chapitre consacré aux dosages, deux techniques de recherches qualitatives précieuses pour l'examen des matières premières séléniées.

1. RECHERCHE DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS L'ACIDE SÉLÉNIQUE. —

Le procédé fut indiqué en 1919 par DENNIS et KOHLER (58) (59).

On prépare d'abord une solution aqueuse à 4 % de l'acide sélénique à essayer. Cette solution est additionnée de 10 cm3 de solution d'hydrate d'hydrazine à 90 %, chauffée à 70° et légèrement acidifiée avec 5 % d'acide chlorhydrique. Après ébullition pendant une heure et refroidissement, le sélénium est séparé par filtration. Le traitement à l'hydrazine est appliqué de nouveau au filtrat jusqu'à cessation de précipitation du sélénium.

(58) DENNIS et KOHLER. J. Amer. Chem. Soc. 1919, **41**, 949.
(59) DENNIS et KOHLER, J. Soc. Chem. Ind. 1919, **38**, 534 A.

Le dernier filtrat est concentré à 25 cm^3 et mis à digérer à chaud avec un peu de solution de chlorure de baryum.

De cette manière, une addition de 0,001 % d'acide sulfurique peut être décelée.

II. Recherche de l'acide sélénieux dans l'acide sélénique. —

Le principe est dû aux mêmes auteurs.

Un essai pour la détection de l'acide sélénieux dans 18400 parties d'acide sélénique est fondé sur la réaction :

$$SeO_3H_2 + 4\,IH \longrightarrow Se + 4\,I + 3\,OH_2$$

La solution est diluée de manière à contenir moins de 0,8 % d'acide sélénique et traitée avec une petite quantité d'iodure de potassium.

Si l'acide sélénieux est présent, la coloration jaune de l'iode libéré est juste neutralisée par une petite quantité de sulfite de sodium en solution. Le trouble rouge dû au sélénium précipité devient alors visible. Si la concentration de l'acide sélénique est supérieure à celle indiquée, il libère de lui même de l'iode.

CHAPITRE IV

Expériences de réduction par l'hydrogène

Dans ce chapitre correspondant au chapitre V de la premiere partie (expériences définitives de pyrolyse), nous allons relater les essais de réduction par l'hydrogène effectués pour chacun des séléniates précédemment décrits et à des températures échelonnées de 100 en 100 degrés depuis 300° (séléniate de nickel) jusqu'à 900° (séléniate de magnésium).

Pour chacune des expériences et chacune des températures adoptées, nous indiquerons :

1°) le poids de la prise d'essai en grammes,

2°) le poids de séléniate ayant résisté à la réduction,

3°) le poids d'anhydride sélénieux initialement déposé en totalité sous forme de sublimé en aval de la nacelle dans le tube à réduction,

4°) le poids de sélénite,

5°) le poids de séléniure,

6°) le poids de sélénium libre provenant de la dégradation progressive de la molécule,

7°) le poids d'oxyde métallique,

8°) le poids de métal libre qu'il aura été possible de doser dans le résidu contenu dans la nacelle.

Comme dans la première partie, des tableaux récapitulatifs donneront pour chacun de ces produits :

a) sous la lettre (p), le poids en grammes,

b) sous la lettre (m), le nombre de molécules-grammes correspondant à p,

c) sous la lettre (c) le rapport centésimal (c) entre m et le nombre de mol-g. de séléniate mis en œuvre.

Nous essayerons de schématiser les résultats généraux de ces mesures par l'emploi des rectangles analytiques, mais nous conserverons seulement les rectangles correspondants aux produits séléniés.

Par contre, les tableaux des résultats expérimentaux porteront l'indication de deux indices d'exactitude des analyses, le premier relatif au dosage des constituants séléniés, le second relatif au dosage des cathions.

Il arrivera, le plus souvent, que pour un séléniate déterminé les deux indices seront différents. La précision des mesures sera en général plus grande pour les cathions. Dans le cas des constituants séléniés, en effet, nous n'avons pas prévu suffisamment à temps le dispositif de rétention qui nous aurait permis de capter, en queue d'appareil, l'hydrogène sélénié non retenu par les tubes à ponce sulfurique destinés au dosage de l'eau.

Le lecteur va trouver immédiatement, à propos de la réduction du séléniate de nickel, un exemple complet de calculs montrant comment, à défaut de ce dispositif, il est néanmoins possible d'établir un bilan très satisfaisant de l'expérience de réduction.

§ 1. RÉDUCTION DU SÉLÉNIATE DE NICKEL

RESULTATS COMPLETS D'UNE EXPERIENCE A 500°

METHODE DE CALCUL

Voici d'abord, sous forme de tableaux dichotomiques, le résultat complet des analyses pour l'expérience conduite à la température de 500°.

La prise d'essai de SeO_4 Ni p = 0,238 g (0,00118 mol. g) a fourni :

Dans les tubes à ponce sulfurique : un poids d'eau de 0,050g
Entre la nacelle et le robinet à 3 voies : un sublimé (S) d'anhydride sélénieux de 0,075 g (0,000 675 mol. g.) (c = 57,2 %).
Un léger enduit rouge, dans les mêmes régions, mais qu'il fut impossible de doser.
Dans la nacelle : un résidu R_1 d'un poids p' = 0,096 g. Ce résidu fut traité conformément au tableau dichotomique suivant.

Le résidu R_1 contenu dans la nacelle (p = 0,096 g.) a été repris par l'eau et a donné :

Une solution S_1 ne renfermant ni séléniate, ni cathion nickel, tout au plus quelques traces d'anion sélénieux.

Un résidu R_2 insoluble (p'' = 0,0955 g) qu'on a soumis à l'attaque par ClH étendu. Il en est résulté :

Un gaz G fournissant dans la solution d'acétate de plomb un précipité de SePb pesant 0,054 g (m = 0,000181 mol. g.) (c = 16 %).

Une solution S_2 non séléniée contenant 0,051 g. de nickel.

Un résidu solide R_3 d'un poids total p''' = 0,0180 g que l'on a traité par l'eau de brome, d'où:

Une solution S_3 renfermant 0,0005 g de sélénium.

Un nouveau résidu solide R_4 d'un poids p_4 = 0,0175 g. soluble dans l'acide nitrique et renfermant 0,0165 g. de nickel.

	p	m	c
Le bilan de la réduction en ce qui concerne le nickel s'établit ainsi :			
1° Le gaz G représente l'acide sélenhydrique SeH_2 provenant de l'attaque acide du séléniure de nickel Se Ni et n'ayant subi aucune réaction d'oxydo-réduction au contact de l'acide sélénieux.			
A 0,000 189 mol. g. de Se Pb correspond ainsi	SeNi = 0,0257 g	0,000189	16 %
soit un poids de nickel égal à : 58,7 × 0,000189 = 0,0111 g.			
2°) La solution S_2 contenant 0,051 g de nickel provient de l'attaque chlorhydrique de R_2. Nous admettrons que le nickel ainsi solubilisé résulte, pour 0,0111 g, de la décomposition du séléniure Se Ni et pour la différence, soit 0,0510 — 0,0110 = 0,040 g, de la dissolution partielle de l'oxyde ONi dans l'acide ClH dilué.			
A 0,040 g de nickel correspond 0,051 ; d'oxyde ONi, soit.....	Ni = 0,0510 g	0,000683	57,80 %
3° Le résidu R_3 est constitué :			
a) du sélénium libre provenant de l'action de SeH_2 sur SeO_3H_2. Ce sélénium solubilisé par l'eau de brome se retrouve en S_3 et pèse 0,0005 g (0,000006 at. g.) c = 0,5 %), dont 1/3 provient de SeO_3Ni et 2/3 de Se Ni, d'où :			
SeO_3 Ni : 185,7 × 0,000002 = 0,00037 g	SeO_3 Ni = 0,00037 g	0,000002	0,17 %
et SeNi : 135,7 × 0,000004 = 0,00053 g	Se Ni = 0,00054 g	0,000004	0,33 %
b) d'un mélange d'oxyde de nickel et de nickel métallique libre pesant au total p_4 = 0,0180 — 0,0005 = 0,0175 g. Ce mélange, on l'a vu, contient en tout 0,0165 g de nickel pur. On peut écrire le système d'équations :			
$pONi + pNi = 0,075$			
$\frac{58,7}{74,7} pONi + pNi = 0,065$			
d'où l'on déduit :			
Oxyde Ni : 0,007 g	ONi = 0,0047 g	0,000063	5,32 %
Nickel : 0,128 g	Ni = 0,0128	0,000218	18,50 %
Les totaux s'établissent ainsi :			
pour p (valeur à rapprocher de p" = 0,09 55 g, poids du résidu R_2).....	0,09511 g		
pour m (valeur à rapprocher de m = 0,00118 mol. g., prise d'essai du sélénate de nickel à l'origine).....		0,001159	
pour c, indice d'exactitude du dosage du nickel			98,12%

Le bilan de la réduction en ce qui concerne le sélénium n'apparaît pas, a prime abord, aussi satisfaisant. Il semble en effet que l'on puisse seulement compter :

sous forme de sélénite de nickel SeO_3Ni	0,000002 mol. g.,
sous forme de séléniure Se Ni	
0,000189 + 0,0000014	0,000193
sous forme d'anhydride sélénieux sublimé	0,000675
soit au total	0,000870 mol. g.
alors que la prise d'essai de séléniate SeO_4 Ni représente	0,001180 mol. g.

Le déficit s'établirait ainsi :

$$\text{en mol. g. : } 0{,}001180 - 0{,}000870 = 0{,}000310$$

$$\text{en pourcentage : } \frac{118 - 87}{118} \times 100 = 26{,}2\,\%$$

Mais cette erreur *apparente* trouve son explication dans le fait que 0,000310 mol. g. de séléniate SeO_4 Ni a pû être réduite, dans l'hydrogène, jusqu'au terme ultime SeH_2 lequel a traversé, sans y être capté, les tubes à ponce sulfurique. Il est simple de vérifier cette hypothèse en calculant les quantités d'eau provenant des différentes phases de la réduction et en les confrontant au poids trouvé expérimentalement, à savoir, 0,050 g.

A 0,00031 mol. g. SeO_4 Ni correspondrait alors, la réduction atteignant le terme $Se\ H_2$,0,00031x8	0 001240 mol. g. OH_2
A 0,000002 mol. g. SeO_3 Ni correspondrait	0,000002
A 0,000193 mol. g. Se Ni correspondrait 0,000193x8	0,000772
A l'anhydride sélénieux (0,000675 mol. g.) résultant de la dissociation $SeO_4Ni \longrightarrow SeO_2 + ONi + O$ correspondrait	0,000675
au total.....	0,002689

C'est-à-dire un poids d'eau égal à :

18 x 0,002689 = 0,0484 g (trouvé : 0,050 g)

RESULTATS GENERAUX DE 300° à 600°

Ils sont consignés dans le tableau suivant de la p. 99.

Ce tableau sera complété p. 121 par la présentation des rectangles analytiques correspondants. Nous pouvons y joindre dès l'instant, à titre d'exemple, les courbes de variation de poids des tubes à ponce sulfurique en fonction du temps (fig. 12).

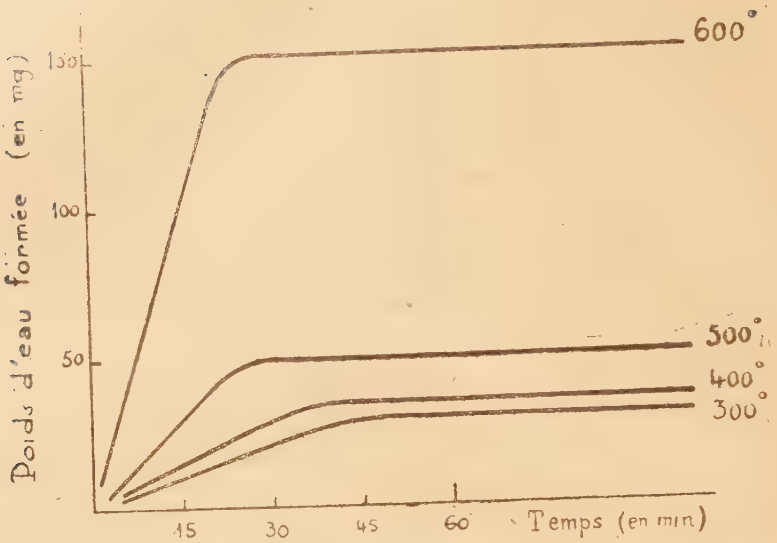


Fig. 12 — Vitesse de réduction par l'hydrogène du séléniate de nicke

L'examen critique de ce graphique et du tableau général des résultats expérimentaux laisse quelques doutes sur la courbe relative à la température de 600°. Même en tenant compte de la décomposition possible et réelle du gaz SeH_2 au contact de la ponce sulfurique, la quantité de SeH_2 portée au tableau ne suffit pas à expliquer l'augmentation de poids de 150mg observée à 600°. Nous n'avons pas trouvé la raison de cette variation notable de masse.

RESULTATS ANTERIEUREMENT PROPOSES PAR FONZES DIACON.

Dans sa thèse sur les séléniures métalliques, FONZES DIACON s'exprime ainsi :

« (p. 57)... ayant observé que les séléniures de nickel sont « tous réduits par l'hydrogène, j'ai cherché à fixer la limite de « cette réduction à différentes températures...

« (p. 58)...le séléniure de nickel, quoique lentement réduit par « l'hydrogène, se transforme donc, sous son action, en nickel « filiforme analogue à l'argent et au cuivre filiformes obtenus « par MARGOTTET (thèse, Paris, 1879)...

« (p. 59)...Du séléniate de nickel bien sec a été chauffé dans « un courant d'hydrogène ; au début, il se forme de la vapeur « d'eau et un peu d'anhydride sélénieux se sublime dans les « parties froides du tube ; puis, la température s'élevant, l'hydro- « gène réduit le séléniate avec incandescence, avant le rouge « sombre. En un point de la poudre, se déclare une vive ignition « qui se propage lentement à travers toute la masse ; si, à ce

« moment, on éteint le feu en laissant refroidir dans l'hydro-
« gène on obtient une poudre vert foncé, homogène, qui n'est
« pas un sélénite car l'acide chlorhydrique dilué en dégage de l'hy-
« drogène sélénié, et la liqueur filtrée ne précipite pas par le bi-
« sulfite de sodium... Sa composition se rapproche plutôt de
« celle d'un oxyséléniure NiO, Ni Se (Analyse)...

Réduction du séléniate de nickel

Avant réduction	Prise d'essai (en grammes)	p	0,238	0,238	0,238	0,238
	Prise d'essai (en mol-g.)	m	0,00118	0,00118	0,00118	0,00118
Température de réduction			300 °	400°	500°	600°
Après réduction par l'hydrogène	Séléniate (SeO_4 Ni = 201,7)	p	0,063	néant	néant	néant
		m	0,000312			
		c	26,4 %			
	SeO2 (= 111)	p	0,063	0,128	0,075	0,0505
		m	0,000577	0,001152	0,000675	0,000454
		c	48,8 %	97,8 %	57,20 %	38,5 %
	Sélénite (SeO_3 Ni = 185,7)	p	0,052	néant	0,00037	néant
		m	0,000280		0,000002	
		c	23,8 %		0,17 %	
	Séléniure (SeNi = 135,7)	p	néant	néant	0,02624	0,0025
		m			0,000193	0,000018
		c			16,33 %	1,5 %
	Sélénium		néant	néant		
	ScH2	p	néant	néant		
		m			0,000310	0,000703(?)
		c			26,30 %	60 % (?)
	Oxyde (ONi = 74,7	p	0,017	0,036	0,0557	0,034
		m	0,000230	0,000482	0,000746	0,000456
		c	19,5 %	40,8 %	63,12 %	38,6 %
	Métal (Ni = 58,7)	p	0,020	0,038	0,0128	0,040
		m	0,000340	0,000647	0,000218	0,000682
		c	28,8 %	54,8 %	18,50 %	57,7 %
	Indices d'exactitude	Se	99,0 %	97,8 %	100,0 %	100,0 %
		Ni	98,5%	95,6 %	98,12 %	97,8 %

« La réduction du séléniate de nickel à température plus élevée s'effectue également avec dégagement de vapeur d'eau « et d'anhydride sélénieux, mais il reste dans la nacelle un mélange de séléniure de nickel et du nickel réduit dont les proportions varient avec la température de la réduction et la « rapidité avec laquelle elle a été atteinte...
« (p. 60)... « la teneur en sélénium va d'abord en augmentant, « l'oxyde de nickel étant réduit, mais sans correspondre exactement à la formule Ni2 Se. Ainsi, au rouge, j'ai obtenu un « corps présentant la composition suivante :

« Ni 13,5%, Se = 55,9% (calculé pour $Ni_2 Se$: $\begin{matrix} Ni = 40,2\% \\ Se = 59,8\% \end{matrix}$)

« Si la réduction s'effectue au rouge blanc dans un tube de « porcelaine chauffé au feu de coke, on ne trouve plus dans la « nacelle qu'une masse fondue à aspect métallique, très magnétique ne renfermant que fort peu de sélénium...

« En résumé, j'ai obtenu le protoséléniure de nickel en tétraédres cubiques, j'ai préparé les sesqui et biséléniure de nickel « ainsi qu'un oxyséléniure qui n'étaient pas connus. (p. 61). « Mais je n'ai pu obtenir le sous-séléniure de nickel $Ni_2 Se$ d'un « façon bien nette.

« Enfin j'ai montré que, réduits par l'hydrogène au rouge « blanc, ces séléniures donnent naissance à des nickels filiformes ».

COMPARAISON ENTRE LES NOUVEAUX RESULTATS ET LES ANCIENS.

Dans l'ensemble, nos résultats confirment ceux de FONZES DIACON, à savoir en particulier la possibilité de réduction par l'hydrogène du sélénia e de nickel et du séléniure de nickel lui-même.

En aucun cas cependant, il nous a été donné d'observer la formation d'un composé unique : le résultat d'une expérience est toujours un mélange où domine tel ou tel constituant.

En particulier, nous n'avons pu retrouver l'oxyséléniure NiO NiSe découvert par FONZES DIACON. Dès que le séléniure SeNi apparait dans les produits de la réaction, c'est-à-dire vers 500°, sa masse exprimée en mol. g. est déjà inférieure à celle de l'oxyde ONi également présent. Ledit séléniure disparait en outre plus rapidement que l'oxyde puisque, en passant de 500° à 600°, sa masse varie comme 16,33 à 1,5, tandis que l'oxyde varie de 63,12 à 38,6.

On conçoit d'ailleurs difficilement qu'un produit de formule ONi, Se Ni, véritable oxysel dont l'un des constituants serait l'oxyde ONi si aisément réductible, puisse résister à l'action de l'hydrogène à haute température.

Le protocole opératoire et les méthodes analytiques dont nous avons fait choix permettent par contre de préciser les zônes d'existence des divers produits séléniés en atmosphère d'hydrogène. Ainsi dans les conditions expérimentales mentionnées :

a) **Le séléniate de nickel n'existe plus à 400°,**

b) **Il en est de même pour le sélénite.** Ces résultats sont donc les mêmes que dans le cas de la pyrolyse pure et simple.

c) **Le séléniure apparaît vers 500° mais il n'en reste presque plus à 600°.** Cette conclusion n'était pas formulée dans le travail de FONZES DIACON.

d) **L'oxyde ONi est en plus grande proportion à 500°. Au-delà il subit une réduction avec libération de nickel métallique.**

§ 2. RÉDUCTION DU SÉLÉNIATE DE COBALT

RESULTATS GENERAUX DE 400° A 600°

Comme dans le cas du séléniate de nickel, ils sont rassemblés sous forme de tableau (v. p. 102).

Les bilans analytiques concernant, d'une part, le sélénium et, d'autre part, le cobalt, sont tout à fait satisfaisants aux températures de 400 et de 600°.

A 400°, par exemple, on a (en mol. g. %) :

$SeO_4\,Co + SeO_2 + SeO_3\,Co = 8{,}6 + 33{,}5 + 57 = 99{,}1\%$

$SeO_4\,Co + SeO_3\,Co + O\,Co = 8{,}6 + 57 + 33{,}9 = 99{,}5\%$

A 600°, on trouve respectivement 97,5 et 99,5.

Par contre, à 500°, la sommation de ces quantités accuse une erreur probable au moment de la pesée de la prise d'essai. On trouve en effet pour le bilan des produits séléniés 108,7 et pour le bilan du cobalt 103,3 %.

Devant la parfaite concordance des résultats obtenus à 400° et à 600°, nous croyons pouvoir redresser cette erreur en réduisant, dans le rapport de 100 à 109, les valeurs portées au tableau général pour 500°. Les valeurs (c) corrigées deviendront :

SeO_2	83,3 au lieu de	90,8
$SeO_3\,Co$	10,45	11,4
SeCo	5,95	6,5
ONi	82,8	90,4

RESULTATS ANTERIEUREMENT PROPOSES PAR FONZES DIACON

Le texte ci après est extrait de la thèse de FONZES DIACON : (p. 63)... « les divers séléniures que je viens de décrire (SeCo « $Se_4\,Co_3$, $Se_2\,Co$) perdent du sélénium quand on les porte au « rouge dans un courant d'hydrogène.

Réduction du séléniate de cobalt

Avant réduction	Prise d'essai (en grammes)	p	0,239	0,238	0,238
	Prise d'essai (en mol. g.)	m	0,00118	0,00118	0,00118
Température de réduction			400°	500°	600°
Après réduction par l'hydrogène	Séléniate (SeO_4Co = 201,9)	p	0,0205	néant	néant
		m	0,000101		
		c	8,6 %		
	SeO2 (= 111)	p	0,044	0,119	0,1195
		m	0,000396	0,001072	0,001077
		c	33,5 %	90,8 %	91,3 %
	Sélénite ($SeO3Co$ = 185,9)	p	0,125	0,0025	traces
		m	0,000673	0,000135	
		c	57 %	11,4 %	
	Séléniure (SeCO = 137,0)	p	néant	0,0105	0,010
		m		0,000075	0,000071
		c		6,5 %	6,2 %
	Sélénium			néant	
	Oxyde (OCo = 74,9)	p	0,030	0,080	0,076
		m	0,00040	0,001065	0,001013
		c	33,9 %	90,4 %	86,1 %
	Métal (Co = 58,9)	p	néant	néant	0,005
		m			0,000085
		c			7,2 %
	Indices d'exactitude	Se	99,1 %	108,7 %	97,5 %
		Ce	99,5 %	108,3 %	99,5 %

« Il en résulte une masse fondue, blanc d'argent, répondant « assez exactement à la formule $Se\ Co_2$.

« (p. 64)... Mais, réduit en poudre fine et chauffé au rouge « blanc dans un courant d'hydrogène, ce corps perd encore du « sélénium et tend à se réduire en cobalt métallique sans toute- « fois donner naissance à du cobalt filiforme. Ce sous-séléniure « parait n'être qu'un mélange de cobalt et de protoséléniure ne « se séparant pas par la fusion.

« ... Le séléniate de cobalt bien sec, chauffé dans un courant d'hydrogène se dissocie d'abord en partie avec dégagement « d'anhydride sélénieux et d'eau, puis à température plus éle- « vée, inférieure au rouge sombre, la réduction du séléniate non « dissocié s'effectue mais sans phénomène lumineux, la masse « prend une teinte gris verdâtre.

« C'est un mélange d'oxyde de cobalt et de séléniure dont la « composition varie à chaque opération. En effet, l'absence « (p. 65) de phénomène lumineux ne permet pas d'arrêter l'opé- « ration à un moment précis.

« Mais si cette réduction s'effectue à une température peu « élevée, le produit qui en résulte renferme encore de l'oxygène « qu'on peut mettre en évidence par l'eau qui prend naissance « quand on le chauffe fortement dans un courant d'hydrogène « bien sec.

« L'acide chlorhydrique dilué en met l'hydrogène sélénié en « liberté. La liqueur bouillie et filtrée ne précipite pas par ac- « tion du bisulfite ; ce n'est donc pas un sélénite.

« Chauffé dans un courant d'hydrogène au rouge sombre, « le séléniate de cobalt se transforme en une poudre noire, mé- « lange de cobalt métallique et de séléniure de cobalt.

« Au rouge blanc, on obtient une masse grise, poreuse, c'est « du cobalt métallique ne renfermant que très peu de sélénium »

COMPARAISON ENTRE LES NOUVEAUX RESULTATS ET LES ANCIENS.

Le montage du tube à réduction dans l'axe du four ne nous a pas permis, ici comme dans le cas précédent ,de vérifier l'existence des phénomènes lumineux décrits par Fonzes Diacon. Mais dans l'ensemble là encore, les produits de la réduction sont analogues.

Nous croyons apporter une précision plus grande à la détermination des zônes d'existence de ces différents produits.

Ainsi, à 400°, en atmosphère d'hydrogène, le séléniate de cobalt n'existe plus que pour 8,6 % de sa masse initiale. On voit très nettement le rôle de l'hydrogène sur le dissociation de ces sels, puisque les études de pyrolyse proprement dite nous ont démontré qu'à cette même température de 400° il s'en retrouvait encore une proportion notable égale à 68%.

A 500°, en atmosphère d'hydrogène, le séléniate de cobalt est inexistant.

Quant au sélénite, il disparaît un peu au dessus de cette température.

Le séléniure qui faisait l'objet des recherches de Fonzes Diacon n'apparaît au contraire qu'à 500° dans la proportion de 6,5 % par rapport au séléniate mis en œuvre et cette teneur decroit entement de 500° à 600° où l'on en retrouve 6,2 %.

L'oxyde de cobalt se rencontre en grande quantité (c = 90,4 %) à 500°, mais au delà, il cède la place au cobalt métallique : à 600°, on note, en effet 86,1% d'oxyde et 7,2% de métal.

La réduction hydrogénée du séléniate de cobalt s'avère donc un peu plus difficile que celle du séléniate de nickel.

Réduction du séléniate de manganèse

Avant réduction	Prise d'essai (en grammes)	p	0,238	0,238	0,2395	0,238	0,238	0,238
	Prise d'essai (en mol. g.)	m	0,00120	0,00120	0,00121	0,00120	0,00120	0,00120
Température de réduction			300°	400°	500°	600°	700°	800°
Après réduction par l'hydrogène	Séléniate (SeO_4Mn = 197,9)	p	0,190	0,069	néant	néant	néant	néant
		m	0,000961	0,000348				
		c	80 %	29 %				
	SeO_2 (= 111)	p	0,018	0,087	0,120	0,132	0,131	0,132
		m	0,000162	0,000783	0,00108	0,00119	0,00118	0,0019
		c	13,15 %	65,3 %	89,3 %	99,3 %	98,3 %	99,3 %
	Sélénite (SeO_3 Mn = 181,9)	p	0,0115	0,074	0,020	néant	néant	néant
		m	0,000063	0,000041	0,000011			
		c	5,2 %	2,2 %	0,9 %			
	Séléniure, sélénium et métal	Néant						
	Oxyde (OMn = 70,93)	p	0,012 (Mn_3O_4)	0,058	0,082	0,0875	0,090	0,090
		m	0,00017	0,00082	0,00115	0,00123	0,00127	0,00127
		c	14,1 %	68,3 %	95,2 %	102 %	105 %	105 %
	Indices d'exactitude	Se	98,7 %	96,5 %	90,2 %	99,3 %	98,3 %	99,3 %
		Mn	99,3 %	99,5 %	96,1 %	102 %	105 %	105 %

§ 3. RÉDUCTION DU SÉLÉNIATE DE MANGANÈSE

RESULTATS GENERAUX DE 300° à 900°

Ils figurent dans le tableau ci contre.

On retrouve dans ces expériences de réduction par l'hydrogène la même sensibilité que dans le cas de la pyrolyse pure et simple

A 300°, 20% du séléniate sont déjà réduits et à 400° ce taux s'élève à 70%. La transformation est totale aux températures supérieures.

Les produits de la réduction ne sont autres que l'anhydride SeO2 et l'oxyde de manganèse probablement constitué du peroxyde $Mn_3 O_4$.

Les taux d'anhydride SeO2 formé prennent respectivement les valeurs 13,5%, 65,3%, 89,3%, 99,3%, 98,3%, et 97,3%.

Pour l'oxyde de manganèse, on trouve 14,1 %, 63,3%, 95,2 %, 102%, 105%, le calcul étant fait d'après la formule OMn = 70,93.

Le sélénite SeO_4 Mn ne se rencontre en très petites quantités 5,2 % à 300°, 2,2 % à 400°, 0,9 % à 500°.

Quant aux séléniures, il ne nous pas été possible de les mettre en évidence.

Ces résultats confirment ceux de FONZES DIACON dont les conclusions s'énoncent ainsi (thèse),

(p. 46...) le séléniate de manganése chauffé vers 300° dans « un courant d'hydrogène, se dissocie partiellement en anhy- « dride sélénieux qui se sublime et en peroxyde de manganèse ; « il se forme en même temps du sélénite de manganèse qui, par « action prolongée de l'hydrogène à cette température se dis- « socie en totalité sans réduction.

« Le contenu des nacelles se dissout alors dans l'acide chlor- « hydrique en donnant une liqueur brune avec dégagement « de chlore, mais dans ces conditions il n'y a pas formation de « séléniure...

« (p. 47)... L'hydrogène ne réduit le séléniure de manganèse « à aucune température ».

§ 4. RÉDUCTION DU SÉLÉNIATE DE CUIVRE

De même que le séléniate de manganèse, le séléniate de cuivre se comporte en atmosphère d'hydrogène comme au cours d'une pyrolyse ordinaire.

A 300° et à 400°, le séléniate se dissocie en sélénite, anhydride sélénieux et oxyde de cuivre, la quantité de sélénite diminuant lorsque la température s'élève

Reduction du séléniate de cuivre

Avant réduction	Prise d'essai (en gram.)	p	0,238	0,2375	0,2385	0,238	0,238	0,238
	Prise d'essai (en mol.. gram.)	m	0,00115	0,00115	0,00115	0,00115	0,00115	0,00115
Température de réduction			300°	400°	500°	600°	700°	800°
Après réduction par l'hydrogène	Séléniate		Néant					
	SeO2 (= 111)	p	0,115	0,1255	0,1255	0,126	0,125	0,1274
		m	0,00103	0,00113	0,00113	0,00113	0,00113	0,0014
		c	89,7 %	98,4%	98,4 %	98,7 %	98,4 %	99,3 %
	Sélénite (SeO3 Cu = 190, 5)	p	0,0145	traces	néant	néant	néant	néant
		m	0,000076					
		c	6,6 %					
	Séléniure, sélénium et cuivre		Néant					
	Oxyde (OCu = 79,5)	p	0,083	0,0895	0,090	0,090	0,090	0,0895
		m	0,00104	0,00112	0,00113	0,00113	0,00113	0,00112
		c	90,8 %	98,1 %	98,4 %	98,4 %	98,4 %	98,1 %
	Indices d'exactitude	Se	96,3 %	98,4 %	98,4 %	98,7 %	98,4 %	99,3 %
		Cu	97,4 %	98,1 %	98,4 %	98,4 %	98,4 %	98,1 %

De 500° à 900°, le séléniate conduit à l'anhydride SeO_2 et à l'oxyde OCu sans qu'il soit possible de saisir le terme sélénite.

Les valeurs expérimentales sont portées au tableau ci-joint dont l'examen critique confirme, en les précisant, les résultats de Fonzes Diacon. D'après ce savant (thèse) :

(p. 81) « le séléniate de cuivre réduit par l'hydrogène devait « donner un séléniure de cuivre, mais il n'en a rien été, le séléniate étant d'abord dissocié par la chaleur en anhydride sélénieux et oxyde qui, lui-même, par l'hydrogène est réduit « en cuivre métallique...

«...mais on obtient du séléniure cuivreux cristallisé en réduisant le séléniate correspondant par le charbon dans un « creuset brasqué, chauffé au four Perrot... L'hydrogène ne « réduit les séléniures de cuivre qu'au rouge vif en donnant du « cuivre métallique ».

Un fait cependant mérite de retenir l'attention. On sait l'extrême facilité de réduction de l'oxyde de cuivre OCu par l'hydrogène. On devrait donc s'attendre à trouver, dans les résidus de la réduction, le cuivre sous forme métallique libre. Or il apparaît, d'après le tableau ci-joint, que l'oxyde (au moins dans les conditions expérimentales longuement décrites ailleurs) n'est pas attaqué par l'hydrogène.

Il ne semble pas qu'une erreur se soit glissée dans nos calculs. Les poids p portés dans la colonne horizontale « oxyde » sont les poids des résidus contenus dans la nacelle après séparation de l'anhydride sélénieux. Comptés en OCu, ils représentent uniformément 98% de la masse initiale de cuivre engagée sous forme de séléniate. Comptés au contraire en cuivre libre, ils représenteraient 123% de la masse initiale. Une telle erreur serait grossière

De ce phénomène inattendu, nous proposons l'explication suivante : au contact de l'oxyde de cuivre, quelques traces de sélénium fonctionnent à la manière des inhibiteurs de réduction, c'est-à-dire des catalyseurs négatifs. La vitesse de réduction serait alors considérablement diminuée au point de main tenir sans altération apparente l'oxyde de cuivre provenant de la dissociation thermique du sélénite.

Il est regrettable que Fonzes Diacon n'ait pas démontré davantage, analyse à l'appui, qu'il se forme effectivement, selon lui, du cuivre métallique et non pas de l'oxyde de cuivre. Il est bon de se laisser guider par des notions de chimie générale, et la facile réduction de l'oxyde OCu en est une, mais le dernier mot reste à l'expérience, c'est-à-dire à l'analyse complète des phénomènes. Il devient inquiétant, à l'heure actuelle encore, de constater que bon nombre de chimistes, et non des moindres, se laissent emporter par des considérations d'analogie et renoncent de bonne foi à se livrer au travail souvent ingrat de l'analyse quantitative.

§ 5. RÉDUCTION DU SÉLÉNIATE DE ZINC

Le tableau ci-joint (p. 108) résume les différentes expériences poursuivies de 800° à 700°.

On observera qu'à aucune température il n'a été possible de constater la formation de séléniure. Il en serait de même évidemment à 800° et à 900°.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Fonzes Diacon, lequel a noté l'existence d'un séléniure dont il donne, à défaut d'analyse, une description microscopique. Voici d'ailleurs son texte (thèse p. 33 et 34) :

...« J'ai pu encore préparer des séléniures de zinc cristallisés en longues aiguilles verdâtres, enchevetrées, en réduisant

Réduction du séléniate de zinc

Avant réduction	Prise d'essai (en grammes)	p	0,238	0,238	0,238	0,238
	Prise d'essai (en mol. g.)	m	0,00111	0,00114	0,00114	0,00114
Température de réduction			400°	500°	600°	700°
Après réduc. par l'hydrogène	Séléniate (SeO_4Zn = 208,4)	p	0,197	néant	néant	néant
		m	0,000948			
		c	83,2 %			
	SeO_2 (=111)	p	0,0085	0,0755	0,119	0,125
		m	0,00007	0,00068	0,00107	0,00113
		c	6,7 %	59,7 %	94,1 %	98,4 %
	Sélénite (SeO_3 Zn = 192,3)	p	0,0195	0,085	0,012	néant
		m	0,0001	0,00044	0,00006	
		c	8,9 %	38,8 %	5,4 %	
	Séléniure, sélénium et zinc	Néant				
	Oxyde (OZn = 81,3)	p	0,005	0,054	0,087	0,090
		m	0,00006	0,00066	0,00107	0,00111
		c	5,4 %	58,2 %	93,9 %	97,3 %
	Indices d'exact.	Se	98,8 %	98,5 %	99,5 %	98,4 %
		Zn	97,5 %	97 %	99,3 %	97,3 %

« à haute température, du séléniate de zinc dans un courant « d'hydrogène.

« Au début, il y a formation de vapeur d'eau et le séléniate « de zinc est réduit en sélénite, mais, si on élève rapidement la « température jusqu'au rouge clair, le sélénite se dissocie en par- « tie en donnant de l'anhydride sélénieux et de l'oxyde de zinc « cristallisé comme le quartz ; mais, avant que la dissociation « soit totale, le sélénite restant est réduit par l'hydrogène à « l'état de séléniure cristallisé.

« Après l'opération on trouve dans les nacelles renfermant « le séléniate des cristaux incolores d'oxyde de zinc et des ai- « guilles contournées ayant au microscope l'aspect d'une plu- « me ; ces aiguilles paraissent provenir de la fusion partielle de « rhomboédres portant latéralement d'autres prismes ».

Si l'on rapproche les résultats de cette étude et ceux de la pyrolyse simple, on observe, comme dans le cas des séléniates précédemment examinés, que l'hydrogène favorise leur dissociation, avec libération des constituants SeO_2, O_2 et oxyde métallique, l'oxygène étant évidemment éliminé sous forme de vapeur d'eau.

Ainsi, par pyrolyse simple, à 400°, on retrouve 95,9 % de séléniate et à 500° on en retrouve encore 46,1 %, tandis qu'en présence d'hydrogène ces valeurs tombent respectivement à 8,2 % et à zéro.

L'anhydride SeO_2 passe dans un cas (pyrolyse) de 2,3 et 48,2 % à 6,7 et 59,7 % (réduction).

L'oxyde de zinc résiste à l'action réductrice de l'hydrogène comme dans le cas du cuivre, mais on sait la difficulté plus grande de réduction dans le cas du zinc.

§ 9. RÉDUCTION DU SÉLÉNIATE DE CADMIUM

La réduction du séléniate de cadmium par l'hydrogène n'a pas été envisagée dans la thèse de Fonzes Diacon où l'on trouve simplement, p. 38, que :

«... L'hydrogène n'attaque pas (le séléniure de cadmium) au « rouge ».

Le séléniate de cadmium, d'après nos expériences personnelles, se comporte en atmosphère d'hydrogène d'une manière toute particulière.

Non seulement le gaz hydrogène facilite la dissociation primaire du séléniate, mais encore il conduit, dès la température de 600°, à un résidu d'une haute teneur en séléniure Se Cd.

Tandis que l'on retrouvait par exemple, dans le cas de la pyrolyse simple aux températures de 500° et 600°, 60, 4 % et 12, 2 % du sélénium sous forme de séléniate, dans le cas d'une pyrolyse en atmosphère d'hydrogène, c'est-à-dire d'une réduction, le séléniate a totalement disparu dès la température de 400°.

Mais, d'autre part encore, contrairement aux séléniates précédemment étudiés (sauf celui de nickel), la forme finale sous laquelle on décèle le sélénium n'est plus du tout l'anhydride sélénieux SeO_2 mais le séléniure Se Cd. A 500°, l'analyse en révèle 54, 4 % dans la masse totale (en mol.g.) et à 600°, la valeur notée atteint presque 96 %.

Le séléniate de cadmium, on le verra définitivement après l'étude du séléniate de magnésium, sera le seul séléniate de la série ma nésienne susceptible de désoxygénation pure et simple en atmosphère d'hydrogène avec formation de séléniure. L'examen du séléniate de nickel avait déjà fait pressentir cette possibilité d'arrachement d'oxygène, mais le séléniure de nickel obtenu n'était pas stable au voisinage de 600° : il se décomposait en nickel métallique et en hydrogène sélénié $Se\,H_2$.

Réduction du séléniate de cadmium

Avant réduction	Prise d'essai (en grammes)	p	0,238	0,2385	0,2385	0,238
	Prise d'essai (en mol. g.)	m	0,00093	0,00093	0,00093	0,00093
Température de réduction			300°	400°	500°	600°
Après réduction par l'hydrogène	Séléniate (SeO_4 Cd = 255,4)	p	0,197	néant	néant	néant
		m	0,00077			
		c	83 %			
	SeO_2 (= 111)	p	néant	0,061	0,037	traces
		m		0,00055	0,00033	
		c		59,2 %	35,8 %	
	Sélénite (SeO_3 Cd = 239,4)	p	0,036	0,085	0,018	néant
		m	0,00015	0,00035	0,000075	
		c	16,2 %	38,3 %	8,1 %	
	Séléniure (Se Cd = 191,4)	p	néant	néant	0,097	0,170
		m			0,00051	0,00089
		c			54,4 %	95,7 %
	Sélénium		néant	néant	néant	traces
	Oxyde (OCd = 128,4)	p	néant	0,072	0,044	néant
		m		0,00056	0,00034	
		c		60,3 %	36,9 %	
	Métal		néant	néant	néant	néant

§ 7. RÉDUCTION DU SÉLÉNIATE DE MAGNÉSIUM

Fonzes Diacon décrit ainsi (thèse p. 29) l'action de l'hydrogène sur le séléniate de magnésium.

« Il restait à tenter l'action réductrice de l'hydrogène sur le « séléniate de magnésium à haute température.

« Cette réduction a lieu dès que l'on atteint le rouge sombre ; « une vive incandescence se manifeste avec formation de vapeur « d'eau, mais sans dégagement de sélénium ni d'anhydride « sélénieux. Le produit qui prend naissance dans ces conditions « n'est pas du séléniure mais bien du sélénite de magnésium.

« Si, après l'apparition de ce phénomène lumineux, on chauffe « plus fortement dans le courant d'hydrogène, la réduction se

Réduction du séléniate de magnésium

Avant réduction	Prise d'essai (en grammes)	p	0,2395	0,2395	0,239	0,2395	0,239
	Prise d'essai (en mol. g.).	m	0,00143	0,00143	0,00143	0,00143	0,00143
Température de réduction			500°	600°	700°	800°	900°
Après réduction par l'hydrogène	Séléniate (SeO_4Mg = 167,3)	p	0,180	néant	néant	néant	néant
		m	0,00107				
		c	75,3 %				
	SeO_2 (= 111)	p	0,0155	0,126	0,1475	0,155	0,155
		m	0,00014	0,00113	0,00133	0,001395	0,001395
		c	9,9 %	79,4 %	93,1 %	97,8 %	97,8 %
	Séléniate ($Se_{03}Mg$ = 151,3)	p	0,027	0,031	0,0115	néant	néant
		m	0,00017	0,00020	0,00007		
		c	12,5 %	14,3 %	15,3 %		
	Séléniure, sélénium et métal	Néant					
	Oxyde (OMg = 40,3)	p	0,006	0,045	0,050	0,056	0,0565
		m	0,00015	0,00111	0,00124	0,00139	0,00140
		c	10,4 %	78,2 %	86,7 %	97,1 %	98,2 %
	Indices d'exactitude	Se	97,7 %	93,7 %	98,4 %	97,8 %	97,8 %
		Mg	98,2 %	92,5 %	92,2 %	97,1 %	98,2 %

« poursuit mais avec mise en liberté de sélénium, qui va se « condenser dans les parties les moins chaudes du tube.

« A la fin de l'opération, le produit obtenu n'est constitué « que par de l'oxyde de magnésium ne renfermant pas trace « de séléniure.

« La réduction du séléniate de magnésium par l'hydrogène « n'est donc nullement comparable à celle des alcalino-terreux « qui donnent les séléniures correspondants ».

Il est regrettable que l'auteur cité ne donne aucune analyse démontrant bien la présence du séléniate, du sélénite ou du séléniure. Nos résultats, sont en effet, en contradiction flagrante avec ce que l'on vient de lire.

A la température de 500° (qui correspond peut-être au rouge sombre de la citation précédente), il est exact que la réduction

a lieu sans dégagement de sélénium, mais il est faux de dire « sans dégagement d'anhydride sélénieux » puisque nous en trouvons 9,9 soit 10 %.

Il n'est pas plus exact qu'en chauffant plus fortement dans un courant d'hydrogène la réduction se poursuit mais avec mise en liberté de sélénium puisque, aux températures échelonnées de 600° à 900°, la teneur en SeO_2 s'élève de 79, 4 % à 97,8 %.

Il est probable que l'on a pris pour du sélénium le sublimé d'anhydride sélénieux souillé de ce métalloïde comme il arrive très souvent. Nous avons relaté, p. 20.., la difficulté d'obtention de l'anhydride SeO_2 parfaitement incolore. Il n'est pas impossible qu'au contact d'une paroi souillée de poussières organiques la coloration du sublimé puisse prêter à confusion. C'est l'analyse seule qui permet en l'occurence de faire la discrimination.

Le tableau général ci-joint (p. 111) montre encore la croissance régulière de la teneur des résidus en oxyde O Mg, composé dont le caractère fortement exothermique explique la parfaite stabilité au contact de l'hydrogène.

CHAPITRE V

Classement des séléniates étudiés

—:—

A priori, le classement des séléniates d'après les résultats de la pyrolyse en atmosphère d'hydrogène apparaît encore plus délicat que le classement d'après les résultats de la pyrolyse ordinaire.

Va-t-on choisir en effet, comme argument de classification, la température de disparition complète des séléniates ?

Va-t-on, au contraire, chercher à mettre en évidence l'obtention possible d'un séléniure, voire même de l'hydrogène sélénié ?

Les deux classements, comme on pourrait s'en convaincre aisément, ne sont pas exactement superposables et nous ne voyons aucune bonne raison pour adopter l'un plutôt que l'autre.

Si l'on dresse toutefois le tableau des rectangles analytiques pour la réduction en milieu hydrogéné (fig. 14, in fine) et si l'on rapproche cet ensemble de graphiques de celui que nous donnons pour la pyrolyse (p. 120), on observe rapidement une similitude frappante de ces deux imageries. D'une manière générale, c'est-à-dire en faisant abstraction de quelques écarts expérimentaux inévitables, on peut dire que :

Le passage d'un courant d'hydrogène sur un séléniate à une température donnée, tend à accélérer sa pyrolyse.

Prenons par exemple le séléniate de cobalt. En l'absence d'hydrogène, à 400°, on trouve, après expérience :

Séléniate 68,3 %
Sélénite 11,1 % total 79,4 %

En présence d'hydrogène à la même température on ne trouve plus que :

Séléniate 8,6 %
Sélénite 57 % Total 65,6 %

L'explication du phénomène est à nos yeux très simple. On a vu dans la première partie de ce travail ce qu'il fallait penser de la non reversibilité de l'équation :

$$2\ SeO_4\ M \longrightarrow 2\ SeO_3M + O_2 \qquad (A)$$

et de la réversibilité de l'équation :

$$SeO_3\ M \rightleftharpoons SeO_2 + OM \qquad (B)$$

La circulation du gaz hydrogène au contact des produits en présence ne peut qu'être favorable à la poursuite de chacune de ces réactions de la gauche vers la droite. Si l'on admettait que la réaction A soit une réaction réversible, il est évident que les deux atomes d'oxygène disparaîtraient dès leur libération au contact de l'hydrogène sous forme de vapeur d'eau. Si la réaction (A) n'est pas réversible, comme il y a tout lieu de le penser, c'est uniquement la réaction B qui est favorisée par l'élimination de l'anhydride sélénieux à la faveur du courant gazeux.

Si donc on dresse un tableau des températures de disparition de l'ensemble séléniate et sélénite dans la pyrolyse ordinaire et dans la réduction par l'hydrogène, les températures sont plus basses dans le deuxième cas que dans le premier.

TEMPERATURES DE DISPARITION
DE L'ENSEMBLE SELENIATE + SELENITE

	Pyrolyse	Réduction par l'hydrogène
Nickel	vers 400°	vers 400°
Cobalt	vers 500°	vers 500°
Manganèse	vers 500°	vers 500°
Cuivre	avant 550°	vers 300°
Zinc	avant 600°	vers 600°
Cadmium	avant 700°	vers 500°
Magnésium	avant 750°	vers 700°

L'ordre de classement d'après la sensibilité à l'action de l'hydrogène replace en tête le cuivre comme on l'avait déjà noté en pyrolyse simple dans le cas des sulfates.

A ce phénomène primaire de pyrolyse accélérée par variation de concentration de l'un des facteurs de l'équilibre viennent se superposer dans certains cas des phénomènes secondaires comme nous l'avions prévu page 86.

Dans le cas du séléniate de nickel qui représente à ce titre l'un des séléniates les plus fragiles, le phénomène secondaire

consiste par exemple dans la réduction de l'anhydride sélénieux jusqu'au terme acide sélénhydrique.

$$SeO_2 + 4\ H_2 \longrightarrow SeH_2 + 2\ OH_2$$

ou même encore peut-être dans la réduction de l'oxyde métallique

$$ONi + H_2 = OH_2 + Ni$$

comme le démontre la présence effective du nickel dans les produits de la réaction.

Dans le cas des séléniates de cobalt, de cadmium (et de nickel également), le phénomène secondaire peut consister en ce que nous avons appelé une « réduction sans lyse » c'est-à-dire en une désoxygénation totale de la molécule de séléniate avec transformation en séléniure :

$$SeO_4\ M + 4\ H_2 = SeM + OH_2$$

cette désoxygénation pouvant d'ailleurs porter également sur le sélénite :

$$SeO_3\ M + 3\ H_2 = SeM + 3\ OH_2$$

Mais les séléniures qui prennent ainsi naissance n'ont pas une égale résistance à l'action de la chaleur. Le séléniure de nickel, apparu dès 500°, s'évanouit vers 600°. Le séléniure de cobalt, engendré à 500°, persiste encore à 600°, mais sa teneur commence à diminuer (6,2 % au lieu de 6,5 %).

Des trois séléniates susceptibles de fournir ainsi un séléniure, c'est uniquement le séléniate de cadmium qui se montre le plus intéressant. Dès 500°, il donne, pour 100 mol-g, 54, 4 mol-g de séléniure et, dès 600°, 95,7.

Quant au séléniure de zinc que Fonzes Diacon a réussi à préparer par cette méthode, mais dont il reconnait « qu'il « est volatil à la température à laquelle on opère, (qu') il se « sublime et cristallise dans les parties les moins chaudes de « l'appareil » (Thèse p.115), nous n'avons pas eu la chance de le rencontrer. Il ne faut voir là aucune critique des travaux du grand toxicologue montpelliérain du début de ce siècle, mais plutôt la preuve qu'une modification parfois légère des conditions expérimentales peut conduire à des observations différentes. Le lecteur reconnaîtra que nous avons suffisamment précisé notre protocole pour donner à nos résultats une valeur non négligeable.

Avant de clore ce chapitre sur la réduction des séléniates par l'hydrogène, qu'il nous soit encore permis d'élever un doute sur l'existence, parmi nos produits, des soi-disants « oxysulfures » ou « sous-sulfures » décrits par ARFVEDSON (60) et dont FONZES DIACON semblait encore faire état dans la conclusion de sa thèse (p. 115). Les résultats cohérents, semble-t-il, de tout ce travail s'expliquent par des réactions simples, procédant par une réduction progressive et logique de la molécule initiale de séléniate et la nécessité ne s'impose en aucune manière de faire l'hypothèse de corps aussi douteux que des oxyséléniures dont la chimie minérale est déjà trop encombrée.

(60) ARFVEDSON, Pogg. Ann., 1824, 1, p. 66.

CONCLUSION

Le présent travail avait pour objet l'étude des séléniates des métaux de la série dite magnésienne en ce qui concerne leur pyrolyse et leur réduction par l'hydrogène.

Ces résultats particuliers acquis, leur comparaison s'imposait alors avec ceux fournis par les sulfates correspondants.

Dans une première partie de ces recherches de Chimie Minérale, partie consacrée à la pyrolyse des séléniates entre 300° et 900°, plusieurs résultats non signalés jusqu'à présent ont été longuement décrits et commentés. En résumé, ils s'énoncent ainsi :

1°) Les séléniates des métaux de la série magnésienne, à l'image des sulfates correspondants, sont sensibles à l'action de la chaleur et conduisent finalement à un mélange d'oxyde métallique, d'oxygène et d'anhydride sélénieux.

2°) La pyrolyse de ces séléniates fait apparaître intermédiairement le sélénite. C'est celui-ci, et non l'hypothétique anhydride sélénique, qui engendre finalement, à côté de l'oxyde métallique, l'anhydride sélénieux, alors que dans le cas de la pyrolyse des sulfates, jamais on ne voit apparaître transitoirement le sulfite homologue du sélénite.

3°) A la température de 500°-550° et pour des pressions de 15 atmosphères, il ne semble pas que la réaction :

$$2\ SeO_4\ Co \longrightarrow 2\ SeO_3\ Co + O_2$$

soit réversible, et il doit en être ainsi pour chacun des séléniates étudiés.

Par contre, à la même température, il apparait que la réaction $SeO_3\ Co \rightleftarrows SeO_2 + O\ Co$ est réversible. Cette conclusion trouve un appui dans quelques travaux des écoles française (Léo Espil) et américaine (Lenher et Wechter).

4°) Les températures de décomposition totale des séléniates sont notablement plus basses que celles des sulfates, la différence étant de l'ordre de 200°. Mais le tableau de classement des séléniates par sensibilité croissante à l'action de la chaleur

est le même que celui des sulfates. Ce tableau figure dans ce travail à la page 69.

La poursuite de ces recherches nous a obligé à passer en revue les diverses méthodes de préparation des séléniates et nous a conduit incidemment à proposer une méthode nouvelle de préparation du séléniate de baryum fondée sur l'oxydation, au moyen du chlore gazeux, d'une solution d'acide sélénieux, en présence de chlorure de baryum.

Après la description minutieuse de chacune des matières premières nécessaires et la présentation des différentes phases du protocole opératoire définitivement adopté, nous avons déterminé pour chacun des séléniates un bilan complet des résultats de la pyrolyse faisant ressortir nettement, pour 100 mol-gr. de séléniate mis en œuvre, le nombre de mol-g. de séléniate non transformé et le nombre de mol-g. de sélénite, d'anhydride sélénieux et d'oxyde métallique obtenus par paliers de 100°.

La mesure, en fonction du temps, du volume de l'oxygène dégagé au cours de chaque pyrolyse, nous a permis de définir une vitesse de pyrolyse au départ du phénomène dont nous avons pu faire état dans la classification des séléniates, au même titre que les bilans chimiques.

La détermination de cette vitesse initiale suppose la mise en œuvre de quantités équimoléculaires de matières premières et une transformation graphique permettant aisément, s'il n'en est pas ainsi, le passage indispensable des courbes P d'ordonnées x et y aux courbes T (transformées) d'ordonnées $X = x$ et $Y = y\frac{1}{k}$ et la comparaison des mesures.

Soit α l'angle au départ de cette courbe « transformée » et relative à des prises d'essai de 0,001 mol-g. Un tableau groupe en fonction de la température, les valeurs de tg α pour tous les séléniates examinés. Ce tableau termine la première partie de nos recherches ainsi qu'une représentation imagée des bilans chimiques ne constituant d'ailleurs que l'application de la loi de LAVOISIER au cas présent.

La seconde partie est réservée à la vérification de quelques hypothèses de travail au sujet du mécanisme de la réduction par l'hydrogène des séléniates précédemment décrits.

La question posée était de savoir s'il n'existerait pas, pour un séléniate donné, une zône de température à l'intérieur de laquelle il serait possible de passer des séléniates, soit aux sélénites, soit aux séléniures, et surtout de se maintenir à cette étape de la désoxygènation totale.

Le problème avait été abordé, au début du siècle, par le savant œnologue et toxicologue montpelliérain FONZES DIACON. Nous avons complété et précisé les résultats acquis à cette époque en fournissant, pour des températures nettement spécifiées, les bilans totaux de chaque opération (séléniate, sélénite, séléniure, hydrogène sélénié, oxyde métallique et métal libre).

Deux conclusions d'ordre général résultent de nos expériences.

1°) Le passage d'un courant d'hydrogène sur un séléniate à une température donnée tend à accélérer sa pyrolyse, en d'autres termes les températures de disparition de l'ensemble séléniate et sélénite sont plus basses dans le cas de la réduction que dans celui de la pyrolyse simple.

2°) L'ordre de classement des séléniates par sensibilité croissante à la réduction est presque superposable à celui qui tient compte de la sensibilité en l'absence d'hydrogène. Dans le cas de la réduction, c'est le séléniate de cuivre qui se montre le plus fragile.

A ce phénomène primaire de pyrolyse accélérée se superposent des phénomènes secondaires, à savoir :

a) la réduction de l'anhydride sélénieux en acide sélenhydrique et la réduction de l'oxyde métallique en métal libre. C'est le cas du séléniate de nickel.

b) la réduction sans lyse, c'est-à-dire la désoxygènation totale de la molécule de séléniate avec désoxygènation directe en séléniure. C'est le cas des séléniates de cobalt, de cadmium et de nickel.

Mais les séléniures qui prennent ainsi naissance n'offrent pas une égale résistance à l'action de la chaleur et la désoxygènation des séléniates par l'hydrogène ne saurait constituer un mode de préparation des séléniures. Ainsi le séléniure de nickel apparu dès 500° est détruit vers 600°, et le séléniure de cobalt ne se forme qu'en petite quantité à 500°.

La méthode conviendrait seulement pour l'obtention du séléniure de cadmium avec un rendement moléculaire de 54,4 % à 500° et de 95,7 % à 600°.

Au cours de ces travaux, il ne nous a pas été possible de retrouver les soi-disants « oxyséléniures » et « sous-séléniures » décrits jadis par Arfvedson ou par Fonzes Diacon, tels que le composé ONi, SeNi.

Il ne nous est pas permis davantage de souscrire à certaines opinions de ce dernier chercheur relativement à la réduction des séléniates de cuivre, de zinc et de magnésium dont le lecteur trouvera la description dans le corps du texte.

En ma qualité de censeur de tour, j'ai lu la thèse ayant pour titre :
« Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des séléniates de quelques métaux de la série dite magnésienne »

par J. Génois

Je pense que la Faculté peut en permettre l'impression.

Montpellier, le 7 Mai 1943.

Le Professeur,

R. DOLIQUE.

Vu :

Montpellier, le 10 Mai 1943

Le Doyen,

A. ASTRUC.

Vu et permis d'imprimer

Montpellier, le 11 Mai 1943

Le Recteur.

PARISELLE.

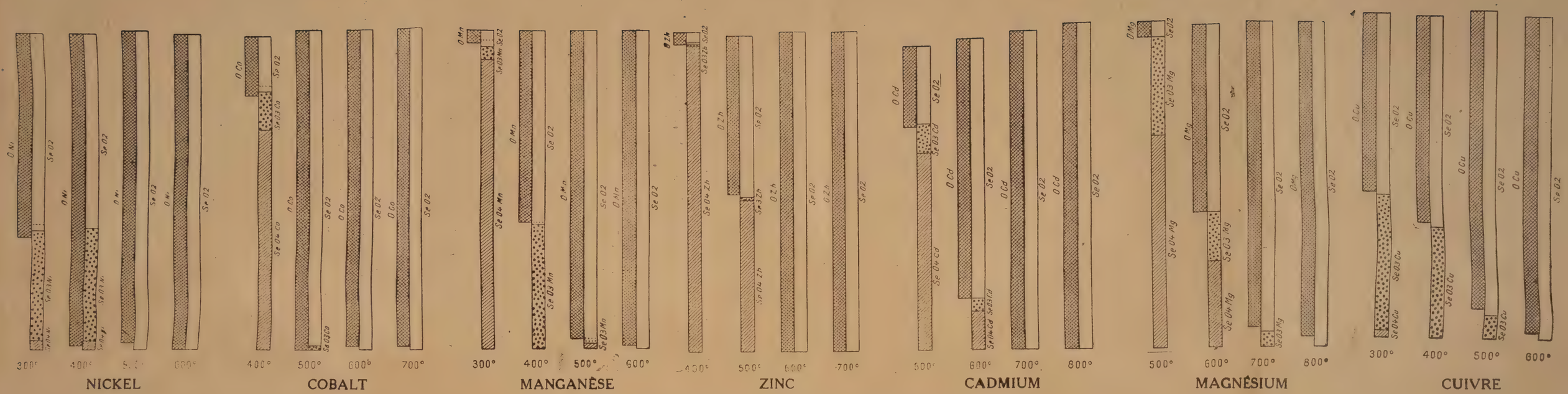


Fig. - 13. — Tableau général récapitulatif des expériences de *pyrolyse* des séléniates étudiés

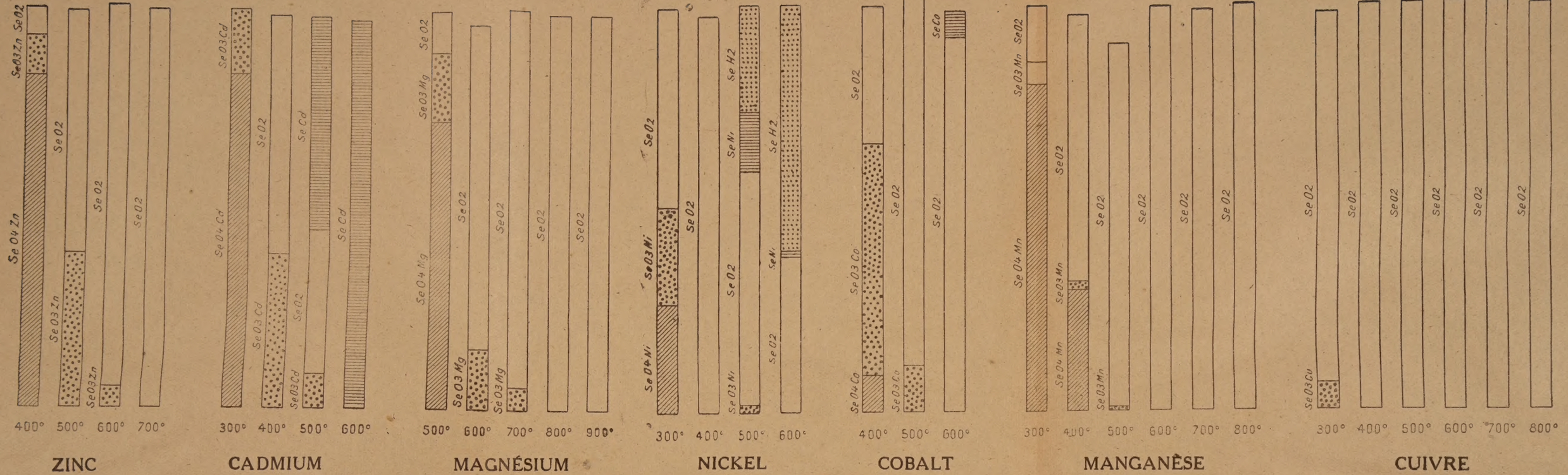


Fig. - 14. — Tableau général récapitulatif des expériences de réduction par l'hydrogène des séléniates étudiés.

Imprimerie
MACABET FRÈRES
Vaison-la-Romaine
(Vaucluse)